

UNTERSUCHUNGEN AN CHLOROKOMPLEXEN
DES THALLIUM(III) UND INDIUM(III)

von
Bernd Grunwald
aus
Ansbach

1977 # 165



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNTERSUCHUNGEN AN CHLOROKOMPLEXEN DES THALLIUM(III) UND INDIUM(III)

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Bernd Grunwald

aus

Ansbach

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fachbereichen der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 30.3.1977

Vorsitzender der

Promotionskommission: Professor Dr. E. Schweizer

Erstberichterstatter: Professor Dr. G. Thiele

Zweitberichterstatter: Professor Dr. D. Breiting

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit von Juni 1974 bis Februar 1977 angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. G. Thiele für die Themenstellung und für seine wertvollen wissenschaftlichen Anregungen und Ratschläge.

Herrn Prof. Dr. K. Brodersen bin ich für das mir stets entgegengebrachte Vertrauen zu Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. D. Breitingen danke ich für die Beratung bei der Diskussion der Schwingungsspektren.

Herrn Dr. G. Liehr danke ich für die Durchführung der Messungen am automatischen Vierkreisdiffraktometer.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG.....	1
II. LITERATURÜBERBLICK.....	5
1. Koordinationsverhältnisse bei Halogeno- thallaten(III).....	5
2. Halogenothallate(III) der Alkalien.....	8
3. Valenzgemischte Thalliumhalogenide.....	9
4. Indiumhalogenide.....	12
III. UNTERSUCHUNGEN AN HALOGENOTHALLATEN(III) UND -INDATEN(III).....	15
1. Zur Darstellung und röntgenographischen, thermischen und spektroskopischen Charakterisierung von Alkalichloro- thallaten(III).....	15
1.1. Einführung und Beschreibung der Versuche.....	15
1.2. Ammoniumchlorothallate(III).....	18
1.3. Rubidiumchlorothallate(III).....	29
1.4. Cäsiumchlorothallate(III).....	30

	Seite
1.5. Kaliumchlorothallate(III).....	30
1.6. Natriumchlorothallate(III).....	35
2. Thallium(I)-chlorothallate(III).....	39
2.1. Allgemeine Vorbemerkungen.....	39
2.2. Präparative Untersuchungen.....	41
2.3. Untersuchungen am trigonalen Tl_4Cl_6	44
2.4. Vergleichende Betrachtungen der Modifikationen des Tl_4Cl_6	45
3. Indiumhalogenide.....	49
3.1. Allgemeines.....	49
3.2. Präparative und röntgenographische Unter- suchungen an Indiumhalogeniden.....	50
3.2.1. Die Trihalogenide $InCl_3$ und $InBr_3$	50
3.2.2. Polymorphie des $InCl_3$	56
3.2.3. Indium(I)-chloroindate(III).....	58
3.2.3.1. Erstellen eines Phasendiagramms.....	58
3.2.3.2. Untersuchungen am $InCl_2$ und $InBr_2$	61

4.	Die im Scheelittyp kristallisierenden Chlorothallate(III) und -indate(III).....	65
4.1.	Kristalldaten.....	65
4.2.	Vergleichende Betrachtungen.....	67
4.3.	Ramanspektren der Tetrachlorothallate(III)...	80
5.	Strukturuntersuchungen an Chloro- thallaten(III).....	84
5.1.	Röntgenstrukturanalyse des NH_4TlCl_4	84
5.1.1.	Allgemeine Vorbemerkungen.....	84
5.1.2.	Intensitätsmessung und Verfeinerung der Strukturparameter mit einem Satz unabhängiger Daten.....	85
5.1.3.	Strukturbeschreibung und -diskussion.....	88
5.2.	Strukturuntersuchungen am $\text{K}_2\text{TlCl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	92
5.2.1.	Kristalldaten und Präparation der Einkristalle.....	92
5.2.2.	Intensitätsmessung und Herstellung eines Satzes unabhängiger Daten.....	94
5.2.3.	Modellfindung und Strukturverfeinerung.....	94

	Seite
5.2.4. Strukturbeschreibung und -diskussion.....	100
5.3. Strukturuntersuchungen am $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$	114
5.3.1. Elementarzelle und Raumgruppe.....	114
5.3.2. Einkristalldarstellung und -präparation.....	115
5.3.3. Messung der Reflexintensitäten und Erstellung eines Datensatzes.....	116
5.3.4. Modellfindung und Strukturverfeinerung.....	117
5.3.5. Strukturbeschreibung und -diskussion.....	123
IV. EXPERIMENTELLER TEIL.....	135
1. Darstellungsmethoden.....	135
1.1. Wäßrige TlCl_3 - Lösungen.....	135
1.2. Valenzgemischte Thalliumchloride.....	135
1.3. Alkalichlorothallate(III).....	136
1.4. Binäre Indiumchloride InX_3 und InX	137
1.5. Darstellung der valenzgemischten Indiumhalogenide.....	137
2. Analysen der Verbindungen.....	138

2.1.	Thalliumbestimmung.....	138
2.2.	Halogenidbestimmung.....	139
2.3.	Indiumbestimmung.....	139
2.4.	Bestimmung von Natrium und Kalium.....	140
2.5.	Bestimmung von Stickstoff- und Wasserstoffwerten.....	140
3.	Dichtebestimmungen.....	140
4.	DTA- und TG-Messungen.....	141
5.	Aufnahme der Schwingungsspektren.....	141
6.	Röntgenographische Untersuchungen.....	142
6.1.	Pulveraufnahmen.....	142
6.2.	Einkristallaufnahmen.....	143
6.3.	Intensitätsmessungen am Einkristall- diffraktometer.....	143
7.	Durchführung der Berechnungen.....	144
V.	TABELLEN.....	146
1.	Auswertung der Guinieraufnahme von KTlCl_4	146

2.	Auswertung der Guinieraufnahme von NH_4TlCl_4	147
3.	Auswertung der Guinieraufnahme von RbTlCl_4 ...	148
4.	Auswertung der Guinieraufnahme von $(\text{NH}_4)_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	150
5.	Auswertung der Guinieraufnahme von $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	151
6.	Auswertung der Guinieraufnahme von $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$	152
7.	Auswertung der Guinieraufnahme von $\text{K}_2\text{TlCl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	154
8.	Auswertung der Guinieraufnahme vom monoklinen Tl_4Cl_6	155
9.	Auswertung der Huber-Guinieraufnahme von InCl_3	156
10.	Auswertung der Huber-Guinieraufnahme von InBr_3	157
11.	Auswertung der Guinieraufnahme von InCl_{rot} ...	158
12.	Auswertung der Debye-Scherrer-Aufnahme von InCl_2	160

13.	Auswertung der Debye-Scherer-Aufnahme von InBr_3	160
14.	Strukturfaktoren des NH_4TlCl_4	162
15.	Strukturfaktoren des $\text{K}_2\text{TlCl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	163
16.	Strukturfaktoren des $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$	169
VI.	ZUSAMMENFASSUNG.....	177
VII.	LITERATURVERZEICHNIS.....	184

I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Während in den ersten Jahrzehnten des Jahrhunderts recht wenig auf dem Gebiete der Thalliumchemie gearbeitet und publiziert wurde, bot die interessante Stereochemie einiger Thalliumverbindungen in den letzten Jahren den Anlaß für zahlreiche Arbeiten, deren Problemstellung unter präparativen, spektroskopischen und struktursystematischen Aspekten standen ¹⁾. Hierbei sind drei thematische Schwerpunkte der Arbeiten deutlich zu unterscheiden:

- a) Untersuchungen über die stereochemische Aktivität des "inert pair" am Thallium in Thallium(I) - Verbindungen, die sich zum Beispiel in einer charakteristischen Verzerrung des Koordinationspolyeders der Anionen um das Tl(I) in TlF ²⁾ und TlJ ³⁾ äußert. Die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen TlCl und TlBr kristallisieren dagegen interessanterweise im hochsymmetrischen CsCl - Typ.
- b) Untersuchungen über die Koordinationsverhältnisse am d¹⁰ - Kation Tl(III), denn ähnlich wie die isoelektronischen Kationen Ag⁺ und Hg²⁺ ist die Lewisäure Tl³⁺ sehr variabel bei der Ausbildung von koordinativen Bindungen. Damit schwanken die Zahlen der Liganden und die Bindungsabstände und -winkel von Verbindung zu Verbindung erheblich und Vorhersagen für Strukturen sind sehr problematisch.
- c) Untersuchungen zur Stabilität von "echten" Thallium(II) - Ver-

bindungen, die ähnlich wie die isoelektronischen Gallium(II) - und Quecksilber(I) - Verbindungen als Baustein eine hantelförmige Tl_2 - Gruppe enthalten sollten.

Im Schnittpunkt dieser Blickrichtungen stehen die valenzgemischten Thallium(I)-halogenothallate(III) $Tl_x^I Tl_y^{III} X_{x+3y}$ (X = Halogen), seit vielen Jahrzehnten bekannte ^{4,5,6}, sehr stabile Verbindungen, über deren Strukturen aber erst durch die Arbeiten von HAZELL ⁷), RATH ⁸) und RINK ^{9,10,11}) genauere Details bekannt wurden. Die Verbindungen $TlCl_2$, $TlBr_2$ und das, eine weite Phasenbreite besitzende "TlClBr" sind demnach als Thallium(I)-tetrahalogenothallate(III) zu formulieren, da in den Kristallstrukturen deutlich zwischen tetraedrisch koordiniertem $Tl(III)$ mit kurzen $Tl-X$ - Abständen und acht- bis neunfach koordiniertem $Tl(I)$ mit langen $Tl-X$ - Abständen differenziert werden kann. Die drei Strukturen unterscheiden sich erheblich, besonders charakteristisch ist die unterschiedliche Anordnung der TlX_4 - Tetraeder.

Im Tl_2Cl_4 wurde erstmals bei einer Chlorverbindung der sonst nur bei Fluoriden und Oxiden bekannte tetragonale $CaWO_4$ - Typ (Scheelit) gefunden, der sich unmittelbar vom CaF_2 - Typ herleiten läßt. Die Polyeder um die Kationen sind hochsymmetrisch ($\bar{4}-S_4$ - Symmetrie). Kristallographisch weniger fundiert, aber sehr informativ ist die Beschreibung als eine Anordnung, bei der in allen drei Raumrichtungen Tl^+ - Kationen und $TlCl_4^-$ - Anionen wechseln. Im rhombischen Tl_2Br_4 dagegen sind die $TlBr_4^-$ und Tl^+ jeweils zu Schichten geordnet, die sich in einfachen Folgen abwechseln. Die Symme-

trie im $[\text{TlBr}_4]^-$ - Anion und am von acht Bromatomen koordiniertem Tl^+ ist 2-C_2 .

Beim " TlClBr " schließlich ist eine informative Beschreibung des Aufbaues als eine anti - NiAs - Anordnung möglich, bei der die $[\text{TlX}_4]^-$ - Tetraeder Ketten bilden, ähnlich wie die Kationen in zahlreichen Chalkogeniden der Übergangsmetalle. Die Koordinationspolyeder um das Tl(III) sind stark verzerrt (Symmetrie 1-C_1). Die Koordination des Thallium(III) wird durch ein zusätzliches Chloratom auf eine $(4 + 1)$ -fache erweitert.

Die Deutung der strukturellen Unterschiede ist sehr schwierig, doch sollten die gefundenen Verzerrungen wesentlich auf den polarisierenden Einfluß des Thallium(I) und damit wiederum auf den Einfluß des "inert pair" zurückzuführen sein.

Für eine weitergehende Klärung ist die Heranziehung weiterer Strukturdaten erforderlich; besonders wichtig ist ein Vergleich mit den entsprechenden Alkalihalogenothallaten. Leider waren in der Literatur jedoch keine zuverlässigen Angaben über Chloro-, Bromo- und Jodothallate(III) zu finden.

Der Vergleich mit Alkalichlorothallaten erschien wichtig auch für die weitere Strukturaufklärung der thalliumreicheren valenzgemischten Phasen, zum Beispiel der als $\text{Tl}_3^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}\text{X}_6$ beschriebenen Chloride und Bromide $\text{TlCl}_{1,5}$ beziehungsweise $\text{TlBr}_{1,5}$. Hier scheiterte eine voll befriedigende Strukturbestimmung ⁸⁾ bisher an der Größe der

Elementarzelle dieser in der azentrischen Raumgruppe $Pn2_1a$ kristallisierenden Verbindung - in der asymmetrischen Einheit sind 16 Thallium- und 24 Chloratome enthalten - und an den Problemen der extrem hohen Absorption für Röntgenstrahlen. Das letzte Problem könnte durch Ersatz des stark absorbierenden Thalliums ($(\frac{A}{Z})_{Mo} = 136.0$) durch das wenig absorbierende NH_4^+ ($(\frac{A}{Z})_{Mo} = 1.5$) erheblich entschärft werden.

Durch vollständige Röntgenstrukturanalysen an verschiedenen Fluoro- und Chloroindaten(III) ^{12,13)} belegte enge Beziehungen zwischen Thallium(III)- und Indium(III)halogenokomplexen sind auch für die, in der Literatur bisher nur sehr widersprüchlich beschriebenen valenzgemischten Indium(I)halogenoindate(III) zu erwarten. Es erschien deshalb interessant, vor allem in Hinblick auf Analogien zur Thalliumchemie, die im System $InCl - InCl_3$ auftretenden Phasen darzustellen sowie stöchiometrisch und röntgenographisch zu charakterisieren.

II. LITERATURÜBERBLICK

1. Koordinationsverhältnisse bei Halogenothallaten(III)

Bei den Halogenothallst(III)-Anionen wurde am Tl(III) tetraedrische, oktaedrische, planar-quadratische, quadratisch-pyramidale, siebenfache sowie achtfache Koordination gefunden. In den Chloro-, Bromo- und Jodokomplexen werden die Koordinationszahlen vier bis sechs bevorzugt, das kleine F^- - Ion kann das Tl(III) nur sechs- bis achtfach umgeben.

Durch vollständige Röntgenstrukturanalysen gesichert ist das Vorliegen von tetraedrischen TlX_4^- - Anionen bei den Verbindungen Tl_2Br_4 ⁷⁾, Tl_2Cl_4 ¹⁰⁾ und " $TlClBr$ " ^{9,11)} sowie einer Reihe von Tetrahalogenothallaten mit großvolumigen Kationen wie $[CoCl_2(en)_2]$ ¹⁴⁾, $[C_5H_5N \cdot H]$ ¹⁵⁾ oder $[(C_2H_5)_4N]$ ¹⁶⁾ als Gegenion. Aus spektroskopischen Untersuchungen wurde von SPIRO ¹⁷⁾ in den Verbindungen $MTlBr_4$ ($M = K, Rb, Cs$) ebenfalls auf eine tetraedrische Anordnung der Liganden geschlossen.

Die oktaedrische Koordination ist weit verbreitet. Von den Hexafluoriden ¹²⁾ kristallisiert das kubische K_3TlF_6 in der Elpasolith-Struktur (Raumgruppe $Pa\bar{3}$, $z = 32$). Eng verwandt damit sind die Strukturen weiterer Fluorokomplexe wie Rb_3TlF_6 und Cs_3TlF_6 , die tetragonal in der Raumgruppe $I4/mmm$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisieren.

Eine der NaCl - Struktur entsprechende Anordnung der komplexen Ionen wurde in den kubischen (Raumgruppe $Pa\bar{3}$, $z = 4$) Verbindungen $[Co(NH_3)_6]TlX_6$, ($X = Cl, Br$)¹⁸⁾ gefunden. Ebenfalls oktaedrisch koordiniert ist das Tl(III) in den Verbindungen $M_2TlCl_5(OH_2)$, ($M = Rb, Cs$)^{8,19)}, wobei eine Koordinationsstelle von einem Wassermolekül besetzt ist, sowie in den Tetrabromothallaten(III) $NH_4[TlBr_4(OH_2)_2]$, $K[TlBr_4(OH_2)_2]$ und $Rb[TlBr_4(OH_2)_2]$ ²⁰⁾. Die Bromkomplexe kristallisieren kubisch (Raumgruppe $Fm\bar{3}c$ mit $z = 24$). Die Wassermoleküle liegen ober- und unterhalb des $TlBr_4$ - Quadrats und erzeugen somit ein oktaedrisches trans-konfiguriertes $[TlBr_4(OH_2)_2]$ - Anion.

Trotz Wegnahme der beiden Solvatmoleküle soll nach Angaben von WATANABE²⁰⁾ in den Verbindungen $CsTlBr_4$ und $CsTlI_4$ die Anordnung der restlichen Atome erhalten bleiben, so daß eine quadratisch-planare Koordination erhalten wird. Zumindest im Fall des $CsTlBr_4$ ist diese, doch ungewöhnliche Ligandenanordnung umstritten, da die spektroskopischen Untersuchungen von SPIRO¹⁷⁾, wie schon erwähnt auf eine tetraedrische Koordination am Tl(III) hindeuten.

Gestützt werden die Angaben von WATANABE jedoch durch die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung $[(C_2H_5)_4N]_2[InCl_5]$ ²¹⁾, in der eine quadratisch-pyramidale Anordnung der Chloranionen um das In(III) durch ein großvolumiges Kation stabilisiert wird.

Die analoge Thalliumverbindung ²¹⁾ kristallisiert ebenfalls tetragonal in der Raumgruppe $P4/n$ wie die Indiumverbindung, so daß auf Isomorphie geschlossen wurde.

Eine achtfache Koordination am $Tl(III)$ liegt in den Verbindungen $\beta-NaTlF_4$ und $LiTlF_4$ ^{22,23)} vor, deren Strukturen aus Pulverdaten bestimmt wurden. Die identischen Ionenradien von Na^+ und Tl^{3+} (95 pm nach PAULING) erklären den CaF_2 - Strukturtyp des $\beta-NaTlF_4$. Die Gitterplätze des Ca^{2+} im CaF_2 sind statistisch von Na^+ und Tl^{3+} besetzt, im $LiTlF_4$ hingegen ist die Verteilung der Li^+ - und Tl^{3+} - Ionen geordnet. Dies führt zu einer Erniedrigung der Symmetrie der räumlichen Anordnung ($Fm\bar{3}m$ im CaF_2 und $I4_1/a$ im $LiTlF_4$) und der Koordinationspolyeder (Punktsymmetrie $\bar{4}$ des LiF_4 - Tetraeders und des TlF_8 - Polyeders).

Eine andere, trigonale Überstruktur des CaF_2 - Typs mit siebenfacher Koordination um das $Tl(III)$ wurde beim $KTlF_4$ und bei den isotypen Verbindungen $\alpha-NaTlF_4$ (Tieftemperaturform) und $AgTlF_4$ gefunden ²³⁻²⁵⁾. Die TlF_7 - Polyeder um das $Tl(III)$ lassen sich als gewellte Fünfecke der Fluoridionen mit den $Tl(III)$ in den Schwerpunkten und zwei weiteren Fluoridionen ober- und unterhalb dieser Ebene beschreiben.

Interessanterweise fanden die Autoren durch Indizierung der Pulveraufnahmen in den Verbindungen $NaInF_4$ ^{26,27)} und $AgInF_4$ dasselbe Strukturprinzip wie im $KTlF_4$ verwirklicht.

Die Verbindungen mit noch größeren Kationen (Tl, Rb, Cs) kristallisieren in einer rhombischen Überstrukturvariante des tetragonalen TlAlF_4 - Typs ^{23,28)}. Hierbei sind TlF_6 - Oktaeder zweidimensional über Ecken zu Schichten verknüpft.

2. Halogenothallate(III) der Alkalien

Obwohl eine große Anzahl von Verbindungen der Zusammensetzung $\text{M}_2\text{TlCl}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{M}_3\text{TlX}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = Alkali, X = Cl, Br) schon am Ende des vorigen Jahrhunderts dargestellt wurden ²⁹⁻³¹⁾, ist über die Strukturen wenig bekannt.

1935 wurden von HOARD und GOLDSTEIN die Strukturen der Verbindungen $\text{K}_3\text{TlCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_3\text{TlCl}_6 \cdot 7/8\text{H}_2\text{O}$ ³²⁾ und $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9$ ³³⁾ aufgeklärt. Die Kalium- und die Rubidiumverbindung sind isomorph und enthalten diskrete TlCl_6 - Oktaeder. Beide kristallisieren tetragonal in der Raumgruppe $\text{I4}/\text{mmm}$ mit 14 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Diese, mit nur sehr wenigen Reflexen durchgeführten Röntgenstrukturanalysen wurden von BARROWCLIFFE ³⁴⁾ in Frage gestellt, da die Ergebnisse nicht mit seinen spektroskopischen Daten in Einklang zu bringen sind. Dagegen stimmen die Ergebnisse von Strukturbestimmung und spektroskopischen Daten ³⁵⁾ beim $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9$ überein. Diese Verbindung kristallisiert rhomboedrisch in der Raumgruppe $\text{R}\bar{3}\text{o}$. Es liegen flächenverknüpfte Doppeloktaeder vor.

Isolierte TlCl_6 - Oktaeder findet man hingegen in, erst in den letzten Jahren dargestellten und strukturell untersuchten Verbindungen mit unterschiedlichen Kationen wie $\text{Cs}_2\text{NaTlCl}_6$ (Raumgruppe

$Fm\bar{3}m$, $z = 4$) ³⁶⁾. Die schon erwähnten Verbindungen $Rb_2TlCl_5(OH_2)$ und $Cs_2TlCl_5(OH_2)$ ^{8,19)} enthalten ebenfalls diskrete oktaedrische $TlCl_5(OH_2)$ - Baugruppen (Raumgruppe $Pnma$, $z = 4$). Sie passen sich in eine Reihe isotyper $A_2BCl_5(OH_2)$ - Verbindungen ($A = K, NH_4, Rb, Cs$; $B = Fe, Ru, In, Tl$) ein, die alle orthorhombisch in der Raumgruppe $Pnma$ mit vier Formeleinheiten kristallisieren ³⁷⁻⁴⁰⁾.

Auf Vertreter der Alkalihalogenothallate, in denen vier-, fünf-, sieben- oder sechsfache Koordination am $Tl(III)$ vorliegt, wurde schon im vorausgehenden Abschnitt II.1. eingegangen.

3. Valenzgemischte Thalliumhalogenide

Wie schon in der Einleitung erwähnt, liegen über die in den Systemen $TlX - TlX_3$ ($X = Cl, Br$) auftretenden Phasen schon lange eine Reihe von Arbeiten vor ⁴⁻⁶⁾. Im Chlorsystem konnten hierbei die Verbindungen Tl_2Cl_4 und Tl_4Cl_6 isoliert werden, deren Aufbau schon 1915 von BENRATH ⁵⁾ als $Tl^ITl^{III}Cl_4$ und $Tl^{II}_3Tl^{III}Cl_6$ formuliert wurde. Magnetische und spektroskopische Messungen ^{41,42)} sowie in neuerer Zeit Röntgenstrukturanalysen ⁸⁻¹⁰⁾ bestätigten diese Annahme.

Die ersten röntgenographischen Untersuchungen von HÄGG und JERSLEV ⁴³⁾ am Tl_4Cl_6 brachten lediglich das Ergebnis, daß wahrscheinlich eine trigonale Zelle (Raumgruppe $P\bar{3}1c$, $z = 16$) vorliegt. Das schlechte Kristallmaterial - extrem dünne, verwachsene und mechanisch leicht deformierbare Blättchen - erschwerte die röntgenographische Bestim-

mung so erheblich, daß eine Strukturanalyse unterblieb.

Der aus den Ergebnissen von thermoanalytischen Untersuchungen ⁴⁴⁾ gezogene Schluß, daß in dem zwischen den Verbindungen Tl_2Cl_4 und Tl_4Cl_6 liegenden Gebiet noch weitere Phasen existieren, konnte von RATH ⁸⁾ bestätigt werden. Er fand neben den von HÄGG und JERSLEV untersuchten Blättchen noch eine orthorhombische und zwei monokline Phasen. Wie schon in der Einleitung dargelegt, wurde von ihm an den rhombischen Kristallen eine nicht voll befriedigende Strukturuntersuchung durchgeführt.

Dagegen konnte die Struktur des Tl_2Cl_4 vollständig aufgeklärt werden ^{9,10)}. Der Aufbau der in der hochsymmetrischen Scheelitstruktur (Raumgruppe $I4_1/a$, $z = 4$) kristallisierenden Verbindung wurde bereits in der Einleitung beschrieben.

In Analogie zu den valenzgemischten Chlorothallaten wurden die Bromothallate $TlBr_2$ und $TlBr_{1.5}$ als $Tl^I Tl^{III} Br_4$ und $Tl^I_3 Tl^{III} Br_6$ formuliert ^{4,5)}. Während über das Tl_4Br_6 bisher keine röntgenographischen Untersuchungen bekannt sind, konnte im Falle des Tl_2Br_4 das Vorliegen eines Thallium(I)-tetrabromothallat(III) durch eine vollständige Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden ⁷⁾. Das Tl_2Br_4 kristallisiert im $GaCl_2$ - Typ in der Raumgruppe $Pnna$ mit vier Formeleinheiten und ist, wie schon in der Einleitung ausgeführt, aus alternierenden Schichten von $Tl(I)$ - Kationen und $[TlBr_4]^-$ - Anionen aufgebaut.

Die von RASTOGI ⁴⁵⁾ für das von ihm dargestellte gemischte Halogenothallat $\text{Tl}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$ aufgrund von Schwingungsspektren vorgeschlagene Formulierung als $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{Br}_2$ konnte von RINK ^{9,10)} durch eine vollständige Röntgenstrukturanalyse an dem, eine weite Phasenbreite umfassenden "TlClBr" bestätigt werden. Die Struktur dieser, rhombisch in der Raumgruppe $\text{P}_{2,2,2,2}$ kristallisierenden Verbindung unterscheidet sich sowohl vom Tl_2Cl_4 als auch vom Tl_2Br_4 erheblich, was sich besonders in der unterschiedlichen Anordnung der TlX_4 - Tetraeder äußert.

Valenzgemischte Thalliumfluoride mit den Formeln Tl_2F_3 , Tl_3F_5 , TlF_2 und Tl_3F_7 sind in neuerer Zeit dargestellt worden ^{46,47)}. Von besonderem Interesse sind hierbei die Verbindungen TlF_2 und Tl_2F_3 . Das TlF_2 , das als $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}\text{F}_4$ zu formulieren ist, kristallisiert rhombisch in einer Überstrukturvariante des TlAlF_4 - Typs und ist damit isotyp zu den schon in Abschnitt II.1. beschriebenen Verbindungen RbTlF_4 und CsTlF_4 ²⁸⁾.

Für das kubische, als $\text{Tl}_3^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}\text{F}_6$ formulierte Tl_2F_3 schlagen die Autoren unter der Annahme von einer Formeleinheit in der Elementarzelle eine Perowskitstruktur vor, in der ein Teil der $\text{Tl}(\text{I})$ Gitterplätze des dreiwertigen Kations besetzt ⁴⁷⁾.

Im Thallium - Jod - System wurde die von verschiedenen Autoren dargestellte Verbindung Tl_3J_4 ⁴⁸⁻⁵¹⁾ durch Pulveraufnahmen charakterisiert ^{48,51)}. Strukturelle Untersuchungen, vor allem in Hinblick auf Analogien zu den übrigen Halogenothallaten wurden nicht publiziert.

4. Indiumhalogenide

Während über Halogenoindate(III) mit einwertigen Kationen eingehende röntgenographische Untersuchungen durchgeführt wurden, wobei Parallelen zu entsprechenden Thalliumverbindungen bestehen ^{12,13)}, sind über die binären Indiumhalogenide InX_m ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}; 1 \leq m \leq 3$) nur wenige kristallographische Daten publiziert worden, die außerdem zu einem erheblichen Teil widersprüchlich erscheinen. So wurden zum Beispiel für die Verbindung " InCl_2 " von sechs Autoren unterschiedliche Pulverdiagramme und Zellabmessungen ermittelt ^{52-55,71,73)}.

Dies liegt einmal an der Schwierigkeit, für röntgenographische Untersuchungen geeignete kristalline Phasen darzustellen und zum zweiten an der schlechten Präparierbarkeit der zum Teil extrem feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen.

Strukturuntersuchungen wurden an den binären Indiumhalogeniden InCl ⁵⁶⁾, InBr ⁵⁷⁾ und InJ ⁵⁸⁾ durchgeführt. Das InCl ist polymorph, die Phasenumwandlung des gelben InCl in die rote Hochtemperaturmodifikation wurde von KLEMM ⁵⁹⁾ bei 125-135 °C beobachtet. In der bei Raumtemperatur stabilen gelben Modifikation des InCl findet man eine deformierte NaCl - Struktur (Raumgruppe $P2_13$, $z = 32$). Während im NaCl zwölf gleichlange Abstände vom Na^+ zu den Kationenachbarn vorliegen, ist die Kationenkoordinationssphäre um das In^+ im InCl durch drei nahe und neun weitere Abstände verzerrt. Röntgenographische Untersuchungen über das rote InCl sind bisher nicht publiziert worden.

In den Verbindungen InBr und InI , die beide orthorhombisch (Raumgruppe Cmcm , $z = 2$) kristallisieren, findet man wie in der bei Raumtemperatur stabilen Modifikation des TlI eine siebenfache Koordination am In(I) .

Für das InCl_3 wurde schon 1927 von KLEMM⁶⁰⁾ eine Schichtstruktur postuliert. Auf der Grundlage einer Strukturbestimmung am YCl_3 wurde von TEMPLETON⁶¹⁾ 1953 aus Pulverdaten die Struktur des InCl_3 bestimmt. InCl_3 kristallisiert danach monoklin im AlCl_3 -Typ (Raumgruppe C2/m , $z = 4$). Nicht in Einklang zu bringen hiermit ist ein von FEDOROV⁶²⁾ publiziertes Pulverdiagramm von InCl_3 .

Vom InBr_3 liegen nur Angaben über ein Pulverdiagramm vor⁶³⁾. Spektroskopische Untersuchungen^{64,65)}, vor allem in jüngster Zeit angefertigte Ramanspektren von BUES⁶⁶⁾, legen eine strukturelle Ähnlichkeit zwischen InCl_3 und InBr_3 nahe.

Während für das System $\text{InBr} - \text{InBr}_3$ gesichert scheint, daß valenz-gemischte Phasen mit der Stöchiometrie InBr_2 , In_2Br_3 , In_5Br_7 und In_7Br_9 existieren^{64,67-69)}, liegen für das System $\text{InCl} - \text{InCl}_3$ sehr widersprüchliche Angaben vor. So sind die von verschiedenen Autoren mitgeteilten Phasendiagramme nicht miteinander in Einklang zu bringen^{54,55,61)}. Als gesichert kann lediglich das Auftreten der Verbindungen InCl_2 und In_2Cl_3 gelten. Während die von KLEMM⁵²⁾ 1932 für das InCl_2 vorgeschlagene "Äthylenstruktur" noch bis 1957 gestützt wurde⁷⁰⁾, wird in neuerer Zeit in Analogie zum Tl_2Cl_4 der schon 1936 von AIKEN⁵³⁾ vorgeschlagenen Formulierung als Indium(I)chloroindat(III) der Vorzug gegeben. Strukturuntersuchun-

gen liegen nicht vor, die angegebenen Indizierungen der Pulveraufnahmen sind widersprüchlich ^{55,71,72}). Neben der vorgeschlagenen Formulierung als $\text{In}[\text{InCl}_4]$ mit tetraedrischer Umgebung am In(III) diskutiert BRINKMANN ⁷³⁾ für das InCl_2 ein dem $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9$ entsprechendes $\text{In}_3 [\text{In}_2\text{Cl}_9]$ mit flächenverknüpften $[\text{In}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ - Doppeloktaedern. Die Stöchiometrie InCl_2 soll durch unvollständige Besetzung der Indiumplätze zustandekommen.

Vom In_2Cl_3 wurden drei Modifikationen gefunden, denen anhand von Pulverdiagrammen hexagonale, tetragonale und rhombische Zellen zugesprochen wurden ^{71,74}). Das In_2Cl_3 wird meist analog zum $\text{Tl}_3^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ als $\text{In}_3^{\text{I}}\text{In}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ formuliert.

Durch Ersatz des unbeständigen In(I) in den Indium(I)halogenoindaten(III) durch Alkali- beziehungsweise Ammoniumkationen gelangt man zu stabilen Komplexen, von denen eine große Anzahl röntgenographisch charakterisiert wurde. Die Komplexe MInCl_4 ($\text{M} = \text{K}^+$, NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+) ⁷⁵⁾ kristallisieren tetragonal, jedoch wurde über die Struktur nichts mitgeteilt. Mit dem K_3InF_6 ¹²⁾, findet man auch in der Indiumchemie den Elpasolithtyp, zu dem sich als weitere Vertreter in jüngster Zeit Komplexe des Typs $\text{MM}'_2\text{InF}_6$ ($\text{M}, \text{M}' = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}, \text{Tl}$) gesellten ⁷⁶⁾. Eine von KLUG ¹³⁾ am $(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5(\text{OH}_2)$ durchgeführte Röntgenanalyse ergab, daß die Verbindung isomorph zu der Cäsium- und Rubidiumverbindung des Thalliums ist (siehe Seite 120)

Eine pentagonal-bipyramidale Koordination des Indiums wurde in der Verbindung $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{InF}_4(\text{OH}_2)$ durch eine vollständige Röntgenstrukturanalyse gefunden ⁷⁷⁾.

III. UNTERSUCHUNGEN AN HALOGENOTHALLATEN(III) UND -INDATEN(III).

1. Zur Darstellung und röntgenographischen, thermischen und spektroskopischen Charakterisierung von Alkalichlorothallaten(III).

1.1. Einführung und Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung von im Scheelit - Typ kristallisierenden Verbindungen $MTlCl_4$ sollte zumindest für $M = \text{Ammonium}$ wegen des praktisch gleichen Ionenradius von Tl^+ und NH_4^+ (144 pm und 143 pm nach PAULING) möglich sein. Da bei solchen "Chlorscheeliten" ähnlich wie bei den im Scheelit - Typ kristallisierenden Oxiden und Fluoriden eine durch die Radienverhältnisse gegebene Phasenbreite zu erwarten war, erschien die Ausdehnung der Untersuchungen auf die anderen Alkalikationen sinnvoll. Interessant war dabei, ob die Phasengrenzen der Chlorscheelite mit denen von im $CaWO_4$ - Typ kristallisierenden Oxiden und Fluoriden in Einklang zu bringen sind.

Daß es trotz eingehender Untersuchungen in den Systemen $MCl - TlCl_3$ ($M = Li$ bis Cs) seit dem Ende des vorigen Jahrhunderts bis jetzt nicht gelang solche Alkalitetrachlorothallate(III) zu isolieren kann im wesentlichen drei Faktoren zugeschrieben werden:

1) Bei den meisten Arbeiten wurde mit Konzentrationen unter 2 Mol $TlCl_3/l$, in vielen Fällen auch in salzsaurem Medium gearbeitet.

Bei diesen Bedingungen ist mit einem Auftreten von Alkalichlorothallaten(III) mit niederem Chlorgehalt nicht zu rechnen.

2) Das Eindampfen von $MCl/TlCl_3$ - Lösungen führt immer zum Auskristallisieren einer ganzen Reihe von Verbindungen (so wurden bei den eigenen Arbeiten z.B. im System $NH_4Cl - TlCl_3 - H_2O$ neben den Ausgangsverbindungen vier verschiedene Ammoniumchlorothallate(III) erhalten), so daß eine optische Identifikation der einzelnen Verbindungen, zudem auch bei den verschiedenen, durchwegs farblosen Phasen sehr ähnliche Kristallformen vorliegen, sich äußerst schwierig gestaltet.

3) Eine röntgenographische Identifikation der Einzelverbindungen aus Pulverdiagrammen der Phasengemische ist wegen der großen Zahl und den zum Teil sehr linienreichen Reflexmustern wenig erfolgversprechend. Hinzu kommt, daß die Linien der Alkalitetrachlorothallate leicht übersehen werden können, da das, bei der Präparation für die Pulversaufnahmen aus dem auskristallisierten Tetrahydrat $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ entstehende Tl_2Cl_4 ein, aus der Isotypiebeziehung resultierendes, fast gleiches Linienmuster wie die $MTlCl_4$ - Verbindungen aufweist.

Aufgrund dieser Faktoren war der Weg der Untersuchungen klar vorgezeichnet. Zunächst wurde durch ein grobes Raster der vorgegebenen Konzentrationsverhältnisse $MCl/TlCl_3$ die Zahl der gemeinsam auskristallisierenden Phasen dadurch reduziert, daß nur die zuerst entstehenden Kristalle abgetrennt und charakterisiert, die Mutterlage jedoch verworfen wurde. Durch Auswertung der somit nur noch maximal zwei

Verbindungen repräsentierende Pulverdiagrammen konnten alle Phasen röntgenographisch identifiziert werden. Durch systematische Erhöhung der TlCl_3 - Konzentration bei gleichzeitig niedriger Chloridionenkonzentration konnten die MTlCl_4 - Verbindungen dargestellt werden, wobei die Verdunstung des Lösungsmittels so verlangsamt wurde, daß zwischen dem Zeitpunkt der Unterschreitung der nahe beieinanderliegenden Löslichkeitsprodukte der MTlCl_4 - Verbindungen und des Auskristallisierens der Ausgangssubstanzen eine genügend große Zeitspanne bestand. Mit der Verfeinerung des Rasters der Konzentrationsverhältnisse MCl/TlCl_3 konnten dann die Alkalitetrachlorothallate(III) rein dargestellt und durch Variation der Versuchsbedingungen innerhalb des Phasenbereichs die Kristallform und -größe beeinflußt werden.

Im Hinblick auf die geplanten umfassenden röntgenographischen Untersuchungen erschien hierbei die Gewinnung von Einkristallen der einzelnen Reaktionsprodukte unerläßlich. Geeignet erwies sich die Methode der isothermen Verdunstungskristallisation bei Raumtemperatur, da dieses Verfahren durch Variation der Ausgangskonzentration, und Verdampfungszeit des Lösungsmittels eine relativ einfache Beeinflussung der Kristallgröße und -geometrie erlaubt und kompakte Kristalle vor allem für Intensitätsmessungen an Einkristallen von besonderer Wichtigkeit sind. Hierzu wurden in Kristallisierschalen wäßrige TlCl_3 - Lösungen bekannter Konzentration mit Alkalihalogenidlösungen in bestimmten Molverhältnissen eingesetzt. Die Verdunstung des Lösungsmittels erfolgte im Exsikkator über Trockenmittel

(P_4O_{10} , konz. Schwefelsäure). Die entstandenen Kristalle wurden nach dem Abfiltrieren mit wasserfreiem Benzol gewaschen und anschließend im Exsikkator getrocknet.

1.2. Ammoniumchlorothallate(III)

Im System $NH_4Cl - TlCl_3$ sind bisher die Verbindungen $(NH_4)_3TlCl_6$ ³⁰⁾ und $(NH_4)_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ ^{4,30)} beschrieben. Von der hydratwasserfreien Verbindung $(NH_4)_3TlCl_6$ wurden von KILIAN⁷⁸⁾ 1967 Gitterkonstanten bestimmt; die von ihm dargestellten Kristalle waren jedoch so stark verwachsen, daß weiterführende röntgenographische Untersuchungen abgebrochen wurden. Im weiteren Teil der Arbeiten zeigte sich, daß auch die angegebenen Abmessungen nicht der wahren Zelle entsprachen.

Zunächst wurde, den Angaben in der Literatur³⁰⁾ entsprechend, in stark salzsaurer Lösung gearbeitet. Bei einem Molverhältnis $NH_4Cl/TlCl_3 > 1:1$ konnte die Verbindung $(NH_4)_3TlCl_6$ isoliert werden. Wie bei KILIAN⁷⁸⁾ kristallisierten dünne, stark verwachsene und für röntgenographische Untersuchungen ungeeignete Kristallblättchen aus. Ein hydratwasserhaltiges Ammoniumhexachlorothallat $(NH_4)_3TlCl_6 \cdot H_2O$ konnte bei Molverhältnissen $NH_4Cl/TlCl_3 < 1:1$ erhalten werden. Sehr kleine Konzentrationen an NH_4Cl (zum Beispiel ein Molverhältnis $NH_4Cl/TlCl_3 = 0.02:1$) führten zum Auskristallisieren der Verbindung $(NH_4)_2TlCl_5 \cdot H_2O$. Bei diesen Versuchen mit hohen

Anionenkonzentrationen konnte kein Ammoniumtetrachlorothallat(III) erhalten werden, wahrscheinlich weil durch die Lage des Gleichgewichtes



durch eine hohe Chloridionenkonzentration die Bildung von $[\text{TlCl}_4]^-$ - Ionen unterdrückt wird.

Es wurde daher versucht, die gewünschten Verbindungen durch Verwendung höher konzentrierter, chloridärmer TlCl_3 - Lösungen darzustellen. Mit dieser Methode konnten die Verbindungen NH_4TlCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ und $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ isoliert werden. Das $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ ist somit auch entgegen den Literaturangaben ³⁰⁾ bei niederen Chloridionenkonzentrationen darstellbar. Die Angaben von NEUMANN ³⁰⁾ über ein Dihydrat $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konnten nicht bestätigt werden. Analysenergebnisse und thermische Untersuchungen sprechen eindeutig für das Vorliegen von nur einem Mol Hydratwasser in der Verbindung $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Von allen Verbindungen konnten isolierte, für röntgenographische Untersuchungen gut geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Tabelle 1.1 zeigt eine Auswahl von Versuchen im System $\text{NH}_4^+ - \text{TlCl}_3$.

Tabelle 1.1. Das Auftreten der Ammoniumchlorothallate(III) in Abhängigkeit der Konzentrationen von NH_4Cl und TlCl_3 (Konzentrationsangaben in mol/l)

Nr.	NH_4	Tl	Cl	MCl/TlCl_3	Reaktionsprodukte
1	8.7	4.8	23.1	1.82	$(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
2	7.2	6.5	26.7	1.11	$(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
3	8.5	8.3	33.4	1.02	$(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$
4	6.3	8.5	31.5	0.74	$(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$
5	4.6	7.3	26.5	0.63	$(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
6	3.2	6.8	23.6	0.47	$(\text{NH}_4)_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
7	2.1	7.3	24.0	0.28	$(\text{NH}_4)_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
8	2.1	10.1	32.4	0.21	NH_4TlCl_4
9	1.3	8.9	28.0	0.15	NH_4TlCl_4
10	0.9	10.1	31.2	0.09	NH_4TlCl_4

Die Auswertung der Konzentrationen zeigt, daß eine Erklärung des Auftretens der einzelnen Phasen allein auf der Basis der Löslichkeitsprodukte nicht verifiziert werden konnte. Deutlich wird dies an Hand der Versuche 7 und 8, wo eine niedrigere Gesamtkonzentration $[Cl^-]$ das Auskristallisieren von $(NH_4)_2TlCl_5 \cdot H_2O$ zur Folge hat, eine hohe hingegen zum NH_4TlCl_4 führt.

Mit bestimmend dürfte vielmehr das Konzentrationsverhältnis $NH_4Cl/TlCl_3$ sein, da bei den verwendeten hoch konzentrierten Lösungen das Massenwirkungsgesetz ohne Berücksichtigung der Aktivitäten nur noch qualitativ gültig ist. Im folgenden sind die einzelnen Verbindungen kurz charakterisiert:

a) NH_4TlCl_4

Das NH_4TlCl_4 fiel in den, in der Tabelle 1.1. angegebenen Konzentrationsbereichen in Form glasklarer, gestreckter Oktaeder mit 0.1 mm Kantenlänge aus. Beim längeren Stehenlassen der Lösung über einen Zeitraum von ein bis zwei Wochen bildeten sich neben den Oktaedern bis zu 1 mm große Kristalle aus. Diese Kristalle zeigten stark abgerundete Kanten, so daß ihnen keine definierte Kristallform mehr zugesprochen werden konnte. Die stöchiometrische Zusammensetzung NH_4TlCl_4 wurde durch die Analysenergebnisse (NH_4 ber. 4.9%, gef. 4.9%; Tl ber. 56.1%, gef. 55.7%; Cl ber. 39.0%, gef. 39.6%) bestätigt (Kristalldaten in Abschnitt III.4.).

b) $(NH_4)_2TlCl_5 \cdot H_2O$

Vom $(NH_4)_2TlCl_5 \cdot H_2O$ konnten farblose Oktaeder mit stark abgerun-

deten Kanten bis zu einer Größe von 0.5 mm isoliert werden. Die Analysenergebnisse (Tl ber. 46.8%, gef. 47.8%; Cl ber. 40.8%, gef. 40.0%; N ber. 6.4%, gef. 5.8%; H ber. 2.3%, gef. 2.7%) bestätigen die Stöchiometrie $(\text{NH}_4)_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Aus Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen konnten die Lauegruppe mmm und vorläufige Gitterkonstanten ermittelt werden. Eine Netzebenenstatistik ergab folgende Auslöschungsbedingungen:

$$0kl : k+l = 2n$$

$$hk0 : h = 2n$$

Diese Bedingungen sind charakteristisch für die zentrosymmetrische Raumgruppe Pnma-D_{2h}^{16} sowie für die szentrische Raumgruppe $\text{Pn}2_1\text{a-C}_{2v}^9$. Mit den vorläufigen Gitterkonstanten konnte die Pulversaufnahme indiziert und mit 30 standardisierten Reflexen die Gitterkonstanten verfeinert werden. Es stehen folgende Kristalldaten zur Verfügung:

Gitterkonstanten	: $a = 1393.8 \pm 0.6 \text{ pm}$ $b = 1010.0 \pm 0.4 \text{ pm}$ $c = 716.1 \pm 0.3 \text{ pm}$
Volumen	: $V = 1008.9 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Raumgruppe	: $Pnma-D_{2h}^{16}$ (Nr. 62) oder $Pn2_1a-C_{2v}^9$ (Nr. 33)
Formelgewicht	: $M = 435.9$
Zahl der Formeleinheiten	: $z = 4$
Dichten	: $d_{r\ddot{o}} = 2.79 \text{ g/cm}^3$ $d_{pyk} = 2.69 \text{ g/cm}^3$

Aus den Zellabmessungen sowie den Schwingungsspektren (siehe Abbildung 1.1.) ergibt sich eine klare Isotypiebeziehung des $(NH_4)_2TlCl_5 \cdot H_2O$ zum $Rb_2TlCl_5(OH_2)$ und $Cs_2TlCl_5(OH_2)$. Da beide Strukturen vollständig aufgeklärt sind, erübrigen sich weitere Untersuchungen.

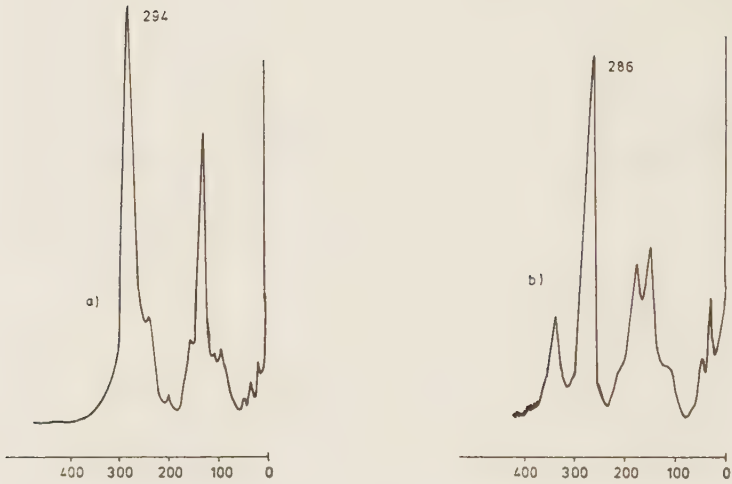


Abb. 1.1. Ramanspektren von $\text{Rb}_2\text{TlCl}_5(\text{OH}_2)$ (a) und $(\text{NH}_4)_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (b)
in cm^{-1}

c) $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$

Das $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ konnte in Form von verzerrt quaderförmigen, farblosen Kristallen bis zu einer Größe von $1.5 \times 1.0 \times 1.0$ mm erhalten werden. Die Analysenergebnisse (Tl ber. 43.5%, gef. 44.0%; Cl ber. 45.0%, gef. 44.6%; NH_4 ber. 11.5%, gef. 9.8%) stimmen mit der Stöchiometrie $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ gut überein. Die, aus einem vollständigen Satz von Einkristallaufnahmen und Pulverdiagrammen ermittelten und verfeinerten Kristalldaten sind im Abschnitt III.5.3. auf der Seite 115 angeführt.

d) $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die Verbindung fiel in Form farbloser, etwas getrüübter quaderförmiger Kristalle bis zu einer Größe von $1.5 \times 0.8 \times 0.8$ mm an. Für die Einkristallaufnahmen wurde ein Quader mit den Kantenlängen $0.2 \times 0.1 \times 0.1$ mm ausgewählt. Aus Drehkristall-, Weissenberg- und Precessionsaufnahmen wurde bei Drehung um $[001]$ ein tetragonales, innenzentriertes Gitter mit der Lauesymmetrie $4/\text{mmm}$ ermittelt. Wegen der, aus den Pulveraufnahmen erkennbaren Isotypiebeziehung zum $\text{K}_3\text{TlCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ³²⁾ und dem Fehlen weiterer Bedingungen für Nichtauslöschung wurde auch beim $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ die Raumgruppe $I\ 4/\text{mmm}$ angenommen. Mit der Verfeinerung der Gitterkonstanten mit 24 standardisierten Pulverreflexen stehen folgende Kristalldaten zur Verfügung:

Gitterkonstanten	: $a = 1572.5 \pm 0.8 \text{ pm}$
	: $c = 1827.6 \pm 0.9 \text{ pm}$
Volumen	: $V = 4519.0 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Raumgruppe	: $I4/mmm-D_{4h}^{17}$ (Nr. 139)
Formelgewicht	: $M = 487.9$
Zahl der Formeleinheiten	: $z = 14$
Dichten	: $d_{r\ddot{o}} = 2.51 \text{ g/cm}^3$
	$d_{pyk} = 2.44 \text{ g/cm}^3$

Obgleich mit der röntgenographischen Charakterisierung und der pyknometrischen Dichte vom $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ indirekt die Angaben über die Zellabmessungen und die mit 14 ungewöhnliche Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle vom $\text{K}_2\text{TlCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bestätigt werden konnten, bleiben erhebliche Zweifel an den Ergebnissen der, mit nur 33 Reflexen durchgeführten Röntgenstrukturanalyse ³²⁾ dieser Verbindung bestehen. Eine erneute Strukturbestimmung mit Meßdaten vom Einkristalldiffraktometer, die aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnte, erscheint lohnenswert.

Im thermischen Verhalten zeigen die Ammoniumchlorothallate(III) erhebliche Unterschiede. Gemeinsam ist allen Verbindungen nur die gleichzeitig stattfindende Abspaltung von Cl_2 sowie von NH_3 und HCl , die als NH_4Cl - Niederschlag in den, außerhalb der Heizzone liegenden kälteren Teil des Reaktionsrohres nachweisbar sind.

Bei den Hexachlorothallaten erfolgt dieser Abbau bei einer Temperatur von 180°C . Zurück bleibt TlCl , bei dem sich ab etwa 400°C die Verdampfung bemerkbar macht. Aus Pulversaufnahmen ist ersichtlich, daß die bei 75°C stattfindende Abspaltung von Wasser zu keiner Änderung des Strukturprinzips führt.

Interessanterweise wird das NH_4TlCl_4 bei 220°C unter Abspaltung von Cl_2 , NH_3 und HCl zum isotypen Tl_2Cl_4 abgebaut. Diese Zwischenstufe ist bis 375°C stabil. Dann erfolgt der Zerfall in TlCl und Cl_2 , die beide oberhalb dieser Temperatur verdampfen.

Ungewöhnlich hoch sind die Temperaturen von 270°C und 320°C für die Abspaltung von Wasser und den gemeinsamen Abbau von Cl_2 , NH_3 und HCl beim $(\text{NH}_4)_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Verdampfung von TlCl beginnt wie bei den anderen Ammoniumchlorothallaten knapp unter 400°C . Die Abbildung 1.2. zeigt die DTA- und TG-Kurven der Ammoniumchlorothallate(III).

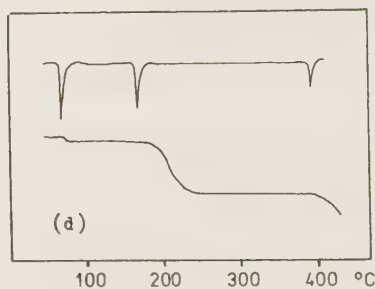
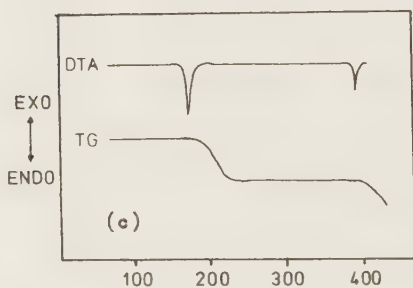
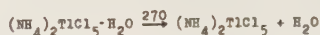
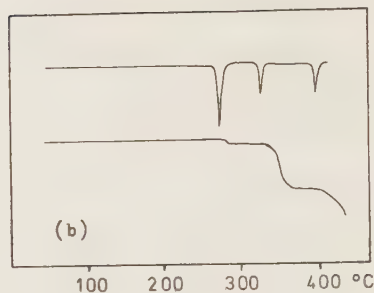
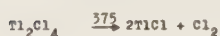
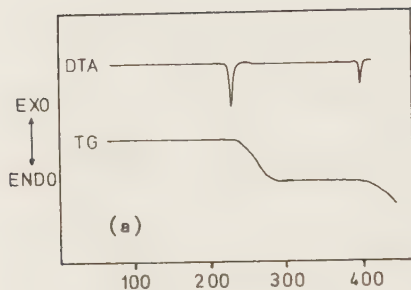


Abb. 1.2. Thermoanalysen von NH_4TiCl_4 (a), $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (b), $(\text{NH}_4)_3\text{TiCl}_6$ (c) und $(\text{NH}_4)_3\text{TiCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (d)

1.3. Rubidiumchlorothallate(III)

Da sich die Ionenradien von Rb^+ (148 pm) und NH_4^+ (143 pm) bzw. Tl^+ (144 pm) nur wenig unterscheiden, sollte die Darstellung eines Rubidiumtetrachlorothallats(III) möglich sein. Unter Berücksichtigung der im System $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{TlCl}_3$ gewonnenen Ergebnisse wurde das System $\text{RbCl}-\text{TlCl}_3-\text{H}_2\text{O}$ untersucht.

Die, in der Literatur ^{30,80,81)} beschriebenen Verbindungen $\text{Rb}_2\text{TlCl}_5(\text{OH}_2)$, Rb_3TlCl_6 und $\text{Rb}_3\text{TlCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallisieren bei Molverhältnissen $\text{TlCl}_3/\text{RbCl} < 1:1$ mit Konzentrationen von TlCl_3 kleiner 2 Mol/l aus. Eine drastische Erhöhung der TlCl_3 - Konzentration und eine niedrige Chloridionenkonzentration sollte zu einem Rubidiumchlorothallat(III) führen.

Bei Konzentrationen von 6 Mol TlCl_3/l und 0.4 Mol RbCl/l kristallisierte die gewünschte Verbindung in Form von baumartigen, verzweigten Kristallen aus, an deren Spitzen sich glasklare Oktaeder ablösen ließen, die allerdings stark abgerundete Kanten zeigten. Die Analysenergebnisse (Tl ber. 47.3%, gef. 48.1%; Cl ber. 32.9%, gef. 32.8%) entsprechen der Stöchiometrie RbTlCl_4 .

Auch beim RbTlCl_4 zeigten die Pulveraufnahmen das gleiche Reflexmuster und im Wesentlichen entsprechende Intensitäten wie im Tl_2Cl_4 . Die Gitterkonstanten wurden mit 24 standardisierten Pulverreflexen verfeinert. Eine Zusammenfassung der Kristalldaten ist dem Abschnitt III.4.1. auf Seite 66 zu entnehmen.

1.4. Cäsiumchlorothallate(III)

Versuche, das große Cs^+ - Ion in die Scheelitstruktur einzubauen schlugen fehl. Bei Konzentration unter 3 Mol TlCl_3 /l fielen wie in der Literatur beschrieben ^{29,33,80,81)} entsprechend den Molverhältnissen $\text{CsCl}/\text{TlCl}_3$ die Verbindungen Cs_2TlCl_5 , $\text{Cs}_2\text{TlCl}_5(\text{OH}_2)$ und $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9$ aus. Bei Versuchen mit hohen TlCl_3 - Konzentrationen und niedrigen Konzentrationen an CsCl kristallisierten durchwegs die Ausgangsverbindungen $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und CsCl aus; eine Erhöhung der CsCl - Konzentration führte zum Ausfallen von $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9$.

Da somit die obere Grenze für den Einbau von Kationen in die Scheelitstruktur der Alkalichlorothallate(III) zwischen Rubidium und Cäsium festgelegt werden konnte, wurde anschließend versucht den Phasenbereich der Chlorscheelite in Richtung kleinerer Kationen abzugrenzen.

1.5. Kaliumchlorothallate(III)

Für die Darstellung der bisher im System $\text{KCl} - \text{TlCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ beschriebenen Verbindungen $\text{K}_3\text{TlCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{TlCl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind in der Literatur ^{4,31)} Konzentrationsangaben zu finden. So soll das $\text{K}_3\text{TlCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei einem Molverhältnis $\text{KCl}/\text{TlCl}_3 > 3:1$, das $\text{K}_2\text{TlCl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei einem Verhältnis kleiner 3:1 auskristallisieren. Diese Angaben konnten durch eigene Versuche bestätigt werden.

Farblose Einkristalle in Form monokliner Prismen bis zu einer Größe von 0.4 x 0.5 x 0.8 mm konnten aus einer Lösung von 3.5 Mol $\text{TlCl}_3/1$ und 0.1 Mol $\text{KCl}/1$ erhalten werden, deren Analysenergebnisse (K ber. 15.7%, gef. 14.9%; Tl ber. 41.2%, gef. 41.1%; Cl ber. 35.8%, gef. 35.7%; H_2O ber. 7.3%, gef. 7.0%) mit der Stöchiometrie $\text{K}_2\text{TlCl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gut übereinstimmen.

Aus einem vollständigen Satz von Einkristallaufnahmen konnten die Kristalldaten ermittelt werden, die im Abschnitt III.5.2. auf Seite 93 zusammengestellt sind.

Vom $\text{K}_2\text{TlCl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde bereits ein Ramanspektrum publiziert ¹⁷⁾. Wenn auch durch die im Rahmen dieser Arbeit erstellten Schwingungsspektren die experimentellen Angaben bestätigt werden konnten, so ist die aufgrund der Ergebnisse postulierte Isotypiebeziehung des $\text{K}_2\text{TlCl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zum rhombischen $\text{Cs}_2\text{TlCl}_5(\text{OH}_2)$ jedoch durch die eigenen röntgenographischen Untersuchungen, die eine monokline Zelle mit der Raumgruppe $\text{P}2_1/a$ ergaben, widerlegt.

Auch der thermische Abbau von $\text{K}_2\text{TlCl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - bereits bei der niedrigen Temperatur von 72 °C werden zwei Mol Wasser abgegeben - deutet darauf hin, daß im Gegensatz zum $\text{Cs}_2\text{TlCl}_5(\text{OH}_2)$ nur in Lücken der Struktur eingebautes Hydratwasser vorliegt.

Im Einklang hiermit steht, daß das Pulverdiagramm und damit das Strukturprinzip unmittelbar nach der Wasserebspaltung erhalten bleibt. Jedoch ist oberhalb einer Temperatur von 110 °C auf Pulveraufnahmen eine Veränderung des Linienmusters festzustellen,

da neben die Reflexe vom $K_2TlCl_5 \cdot 2H_2O$ zusätzliche Linien treten, die in Übereinstimmung mit den starken Reflexen der Verbindung $K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ stehen. Da in diesem Temperaturbereich kein Gewichtsverlust festzustellen ist, sollte eine Umwandlung der $K_2TlCl_5 \cdot 2H_2O$ - Struktur in den $K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ - Strukturtyp ³²⁾ vorliegen.

Dieser Strukturtyp kann als dichteste Packung, gebildet von zwei Kalium und sechs Chloratomen beschrieben werden, in der das Thallium und das dritte Kalium die Oktaederlücken besetzen. Die Verbindung ist dann als $K_2(Tl, K')Cl_6$ zu formulieren.

Da bei der Umwandlung des K_2TlCl_5 in eine Struktur mit einem zum $K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ identischen Reflexmuster davon ausgegangen werden kann, daß die dichteste Packung erhalten bleibt, ist es zweckmäßig beide Verbindungen wie folgt zu formulieren:

K_3TlCl_6	=	$K_{15}Tl_5Cl_{30}$	K_2TlCl_5	=	$K_{12}Tl_6Cl_{30}$
	=	$K_{10}(Tl_5K'_5)Cl_{30}$		=	$K_{10}(Tl_6K'_2)Cl_{30}$

Man erkennt hieraus, daß im K_2TlCl_5 nach dem Umwandlungspunkt bei 110 °C durchaus die Struktur des K_3TlCl_6 vorliegen kann, wobei lediglich ein Thallium eine Kaliumposition belegt und zwei, im K_3TlCl_6 von Kalium eingenommene Positionen frei bleiben oder durch die Wassermoleküle besetzt werden.

Die zweite Abbaustufe beginnt bei 390°C und entspricht der Zersetzung in KCl , TlCl und Cl_2 . Das TlCl sublimiert an dem TGA - Träger. Diese Temperatur liegt sehr viel tiefer als der, in der Literatur angegebene Wert von 803°C für den Siedepunkt von TlCl erwarten läßt. Verantwortlich hierfür dürfte der beschleunigte Gastransport, hervorgerufen durch den kontinuierlichen Stickstoffstrom in der Apparatur sein. Dies zeigt sich auch in der mit der Temperatur von 850°C sehr früh beginnenden Verdampfung des zurückbleibenden Kaliumchlorids. Die Abbildung 1.3. zeigt die DTA - und TG - Kurve von $\text{K}_2\text{TlCl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

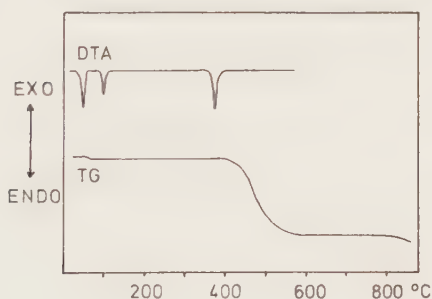


Abb. 1.3. Thermoanalyse von $\text{K}_2\text{TlCl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die Reihe der, in der Raumgruppe $Pnma$ kristallisierenden Verbindungen $M_2TlCl_5(OH_2)$, ($M = Cs^{19}$, Rb^8 , NH_4), bricht somit beim Kalium ab. Die Frage, ob im $K_2TlCl_5 \cdot 2H_2O$ noch enge Beziehungen zu den oben angeführten Verbindungen bestehen oder ob ein völlig anderes Strukturprinzip verwirklicht ist, sollte durch eine vollständige Röntgenstrukturanalyse geklärt werden.

Mit Hilfe der, bei der Darstellung der Verbindung NH_4TlCl_4 und $RbTlCl_4$ gewonnenen Ergebnisse konnte ein Kaliumtetrachlorothallat(III) $KTlCl_4$ isoliert werden. Gute Einkristalle konnten aus einer $TlCl_3$ - Lösung erhalten werden, deren Anfangskonzentration 6 Mol $TlCl_3$ /l betrug. 15 ml dieser Lösung wurden in einer Kristallisierschale bis zu einer Konzentration von 0.01 mol/l mit KCl versetzt. Nach Eindampfen dieser Lösung über 3 Tage bei $22^\circ C$ auf etwa 9 Mol $TlCl_3$ /l fielen farblose Kristalle aus. Unter dem Mikroskop zeigten sich, wie beim $RbTlCl_4$, die Umriss von stark verwachsenen, verzweigten Kristallen, an deren Spitzen sich gestreckte Oktaeder ablösten, die im Schnitt eine Größe von 0.1 mm hatten. Die Analysenergebnisse dieser glasklaren Oktaeder (K ber. 10.1%, gef. 9.1%; Tl ber. 53.0%, gef. 53.2%; Cl ber. 36.9%, gef. 37.2%) stimmen mit der Stöchiometrie $KTlCl_4$ gut überein.

Reflexverteilung sowie Intensitäten der, von der Verbindung angefertigten Pulveraufnahmen, zeigen eine klare Isotypiebeziehung zum Tl_2Cl_4 . Die Kristalldaten sind im Abschnitt III.4.1. auf der Seite 66 zusammengestellt.

1.6. Natriumchlorothallate(III)

Alle Kristallisationsversuche im System $\text{NaCl} - \text{TlCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ führten nur zum Auftreten der schon von PRATT ²⁹⁾ dargestellten Verbindung $\text{Na}_3\text{TlCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit den binären Halogeniden $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oder NaCl . Gezielte Versuche zur Darstellung eines Natriumtetrachlorothallats mißlingen, es konnten auch keine kristallwasserärmeren ternären Halogenide erhalten werden.

Das $\text{Na}_3\text{TlCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ fiel bei Konzentrationen von 4 Mol $\text{TlCl}_3/1$ und 0.5 Mol $\text{NaCl}/1$ in Form von, bis zu 3 mm langen, leider parallel verwachsenen farblosen tetragonalen Säulen aus. Die Verbindung ist hydrolyseempfindlich und färbt sich schon nach kurzem Stehen an der Luft braun. Die Analysenergebnisse (Na ber. 9.8%, gef. 9.3%; Tl ber. 29.9%, gef. 28.7%; Cl ber. 30.2%, gef. 30.7%) stimmen mit der Stöchiometrie $\text{Na}_3\text{TlCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ gut überein.

Für die Einkristallaufnahmen wurde ein Bruchstück einer tetragonalen Säule verwendet. Aus den nullten Schichten von Drehkristall-, Weissenberg- und Precessionsaufnahmen (Drehung um $[001]$) ergibt sich zunächst ein tetragonales Gitter mit den Gitterkonstanten $a = 1002$ pm und $c = 601$ pm, mit denen jedoch nur die starken Reflexe des Pulverdiagramms indiziert werden konnten. Schwache zusätzliche Reflexe auf der $hk1$ - Schicht erfordern eine Vervierfachung der a - Gitterkonstante auf 4008 pm. Damit wird aber die Auflösungsgrenze von konventionellen Röntgendiagrammen überschritten und für weiterführende Untersuchungen, z.B. genaue

Raumgruppenbestimmungen müßten hochauflösende Methoden angewendet werden. Auf eine Indizierung der Pulveraufnahme wurde deshalb verzichtet.

Aufschlüsse, z.B. ob eine Chlor- oder Wasserkoordination am $Tl(III)$ vorliegt, sollten die Aufnahmen von Schwingungsspektren geben. Die Abbildung 1.4. zeigt das Ramanspektrum von $Na_3TlCl_6 \cdot 12H_2O$.

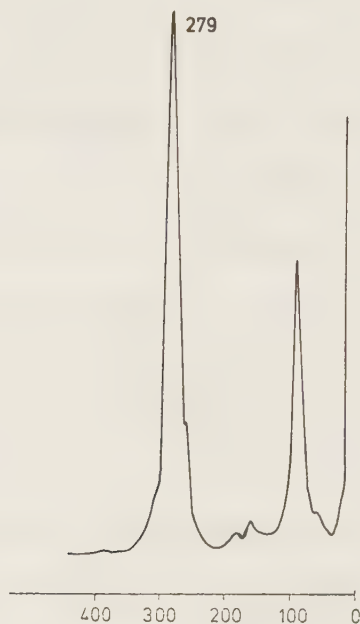


Abb. 1.4. Ramanspektrum von $Na_3TlCl_6 \cdot 12H_2O$ (in cm^{-1})

Nachdem die starke Bande bei 279 cm^{-1} gut den für die symmetrischen Tl-Cl - Streckschwingung gefundenen Wert von 272 cm^{-1} im freien $[\text{TlCl}_6]^{3-}$ - Ion ⁷⁹⁾ entspricht, im $\text{Rb}_2\text{TlCl}_5(\text{OH}_2)$, wo eine Koordinationsstelle von einem Wassermolekül besetzt ist, dagegen die Bande bei 294 cm^{-1} auftritt, kann das Vorliegen von $[\text{TlCl}_6]^{3-}$ - Oktaedern in der Struktur des $\text{Na}_3\text{TlCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ als gesichert erscheinen.

Im Zusammenhang mit Versuchen zur Darstellung von solvatreien Halogeniden war das thermische Verhalten der Verbindung von Interesse. Die Wasserspaltung erfolgt nicht in einer Stufe, sondern in zwei, deutlich voneinander getrennten Schritten. Der erste Abbau bei der Temperatur von 80°C entspricht einem Verlust von 5 Mol Wasser, die Abspaltung des restlichen Wassers ist oberhalb 400°C von der Bildung von NaCl, TlCl und Cl_2 begleitet. Den thermischen Abbau von $\text{Na}_3\text{TlCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bis zum NaCl zeigt die Abbildung 1.5.

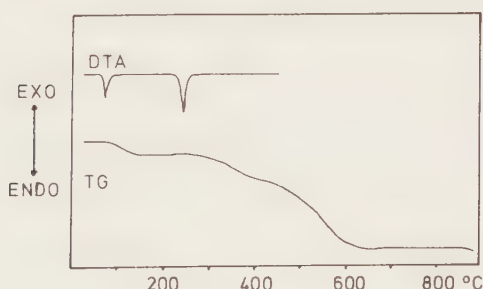


Abb. 1.5. Thermoanalyse von $\text{Na}_3\text{TlCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Da somit mit dem KTiCl_4 bezüglich der Kationenradien auch die untere Grenze des Phasenbereiches der, im Scheelittyp kristallisierenden Alkalichlorothallate(III) festgelegt ist, war eine weitere Ausdehnung der Versuche auf das System $\text{LiCl} - \text{TiCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ wenig sinnvoll.

2. Thallium(I)-chlorothallate(III)

2.1. Allgemeine Vorbemerkungen

Präparative Untersuchungen im System $\text{TlCl} - \text{TlCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ wurden schon 1915 von BENRATH ⁵⁾ durchgeführt. Er konnte zwei Verbindungen der Stöchiometrie TlCl_2 und $\text{TlCl}_{1.5}$ isolieren. Von HÄGG ⁴³⁾ wurde der Versuch einer Strukturbestimmung am blättchenförmigen Tl_4Cl_6 unternommen, der jedoch in den Ansätzen steckenblieb und nur zur Ermittlung der Gitterabmessungen ($a = 1430 \text{ pm}$, $c = 2510 \text{ pm}$) und der Raumgruppe $P\bar{3}1c$ führte. Jedoch sind diese Angaben zweifelhaft, da bei den hauchdünnen Blättchen durch Parallelverwachsung immer die Gefahr einer Fehldeutung besteht (Verzwilligung).

Das Vorhandensein eines, aufgrund von thermoanalytischen Untersuchungen ⁴⁴⁾ vermuteten, breiten Phasengebietes in diesem System konnte von RATH ⁸⁾ bestätigt werden. Er fand neben den Verbindungen Tl_2Cl_4 und dem trigonalen Tl_4Cl_6 noch ein rhombisches Tl_4Cl_6 und zwei monokline Phasen, wobei ihm aber nur eine Bestimmung der Zellabmessungen gelang. Einer dieser neuen Phasen schrieb er die Stöchiometrie $\text{TlCl}_{1.5}$ zu. Eine von ihm durchgeführte Röntgenstrukturanalyse am rhombischen Tl_4Cl_6 läßt das Strukturprinzip eines Thallium(I)-hexachlorothallat(III) $3\text{Tl}^+ [\text{TlCl}_6]^-$ erkennen.

Während von RATH nur ungenaue Angaben über Konzentrationsverhältnisse publiziert wurden, konnte RINK ⁹⁾ zumindest das Existenzgebiet des Tl_2Cl_4 durch systematische Untersuchungen eingrenzen.

Eine Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen ergab, daß Tl_2Cl_4 im tetragonalen Scheelittyp kristallisiert und im Einklang mit älteren Anschauungen als $\text{Tl}^+ [\text{TlCl}_4]^-$ zu formulieren ist ¹⁰⁾.

Für die im Rahmen der vorliegenden Dissertation durchgeführten präparativen Arbeiten standen zwei Fragen im Vordergrund:

1) Welche Phasen sind durch Umsetzung von TlCl_3 und TlCl im wäßrigen System darstellbar? Können die Angaben von RATH, daß neben dem tetragonalen Tl_2Cl_4 und den rhombischen und trigonalen Modifikationen des Tl_4Cl_6 noch mindestens zwei weitere, monokline Phasen existieren, bestätigt werden, oder handelt es sich bei den in Form von blättchenförmigen Einkristallen untersuchten, stark hygroskopischen Proben nur um in einer ungewöhnlichen kristallographischen Richtung orientierten Exemplare einer der drei bekannten Phasen?

2) Unter welchen Bedingungen sind von den erhaltenen Phasen kompakte, zu Kugeln schleifbare Einkristalle zu züchten? Kann durch Veränderung der Konzentrationsverhältnisse oder durch Zugabe von Fremdstoffen das Kristallwachstum so beeinflußt werden, daß zum Beispiel die nur in Form hauchdünner Blättchen erhaltenen trigonalen Tl_4Cl_6 - Kristalle einen günstigeren Habitus erhalten?

2.2. Präparative Untersuchungen

Mit der Methode der Niederdruckhydrothermalsynthese sollten die Gebiete der auftretenden Phasen festgelegt und Konzentrationsverhältnisse gefunden werden, die es erlaubten, die einzelnen Verbindungen rein aus den Ansätzen zu erhalten.

Um die Zahl der Parameter möglichst klein zu halten, war ein Arbeiten unter standardisierten Bedingungen nötig. So wurden bei allen Versuchen Ampullen mit 5 ml Inhalt verwendet, der Füllungsgrad betrug durchwegs 80%. Die Ampullen wurden auf 200 °C erhitzt und nach 24 Stunden Reaktionszeit innerhalb von 12 Stunden wieder auf 22 °C abgekühlt. Die TlCl_3 - Lösungen wurden durch Oxidationsreaktion von TlCl durch Cl_2 hergestellt, auf die benötigte Konzentration eingeeengt und mit abgewogenen Mengen von TlCl versetzt. Die Versuchsergebnisse sind in der Abbildung 2.1. dargestellt.

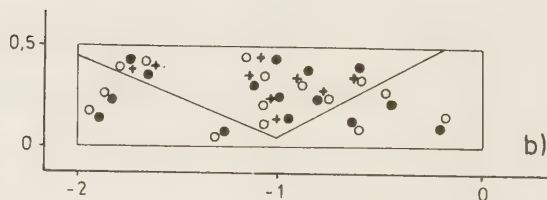
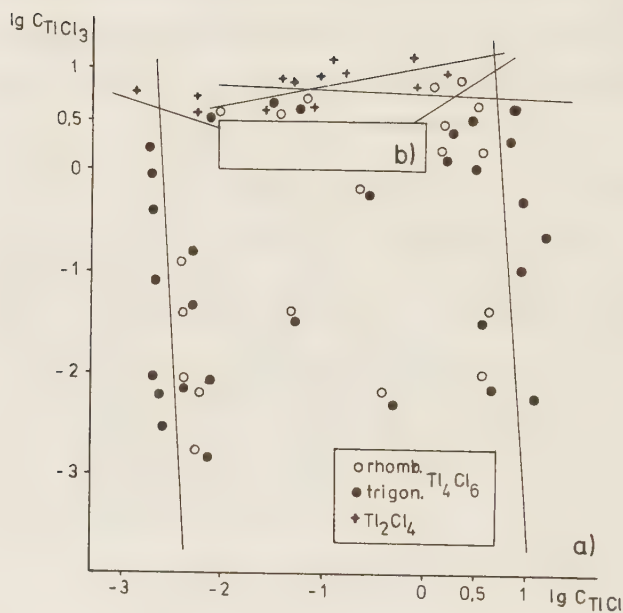


Abb. 2.1. Das Auftreten der valenzgemischten Thalliumhalogenide
in Abhängigkeit vom Molverhältnis $TlCl/TlCl_3$

Wie aus der Abbildung 2.1. ersichtlich ist, wurden bei diesen Untersuchungen im System TlCl_3 - TlCl - H_2O nur die Phasen Tl_2Cl_4 , Tl_4Cl_6 (rhombisch) und Tl_4Cl_6 (trigonal) gefunden. Die von RATH⁸⁾ zusätzlich beschriebenen monoklinen Phasen unbekannter Zusammensetzung konnten nicht erhalten werden.

Auch von RINK⁹⁾ konnten lediglich die drei Phasen in reiner Form erhalten werden. Jedoch beobachtete er bei hohen Konzentrationsverhältnissen $\text{TlCl}_3/\text{TlCl}$ die Bildung von farblosen Blättchen und Nadeln, die er als die von RATH beschriebenen monoklinen Phasen ansah. Doch fehlt auch in seiner Dissertation die Angabe eines exakten Pulverdiagramms dieser Phasen.

Obwohl in dem von RATH und RINK für das Auftreten der monoklinen Phasen angegebenen Konzentrationsbereich mit einer hohen Versuchsichte gearbeitet wurde (siehe Abbildung 2.1.b), konnten nur die oben angegebenen Verbindungen erhalten werden. In Einklang mit den Angaben wurden bei höheren TlCl_3 - Konzentrationen (ab 2 Mol $\text{TlCl}_3/1$) zwar ebenfalls farblose Kristallnadeln und -blättchen erhalten, die jedoch röntgenographisch eindeutig als Kristalle des tetragonalen Tl_2Cl_4 identifiziert werden konnten.

Durch die intensive Gelbfärbung sind die beiden Modifikationen des Tl_4Cl_6 leicht von den farblosen Nadeln oder Blättchen des Tl_2Cl_4 zu unterscheiden. Während das rhombische Tl_4Cl_6 immer in Form von langen kompakten Nadeln auskristallisierte, war beim monoklinen Tl_4Cl_6 eine Veränderung der Kristallform mit zunehmender Konzentration von TlCl zu beobachten. Das Auftreten der

extrem dünnen, zitronengelben sechseckigen Blättchen bei niedriger TlCl - Konzentration ($< 1 \text{ Mol TlCl/l}$) wurde mit steigender TlCl - Konzentration immer mehr zurückgedrängt und es entstanden kompakte Massen von stark miteinander verwachsenen intensiv gelb gefärbten Kristallen.

Die Verbindungen Tl_4Cl_6 (rhombisch) und Tl_4Cl_6 (trigonal) sind anhand des Pulverdiagrammes eindeutig zu unterscheiden. Die Analysenergebnisse von unter wasserfreiem Benzol gewaschenen Kristallen bestätigen in beiden Fällen die Stöchiometrie $\text{TlCl}_{1,5}$.

	Rhombische Phase	Trigonale Phase	berechnet für Tl_4Cl_6
Tl	79.3%	79.7%	79.6%
Cl	20.5%	20.5%	20.7%

2.3. Untersuchungen am trigonalen Tl_4Cl_6

Da auch die hydrothermal bei hohen TlCl_3 - Konzentrationen gewonnenen Kristalle vom trigonalen Tl_4Cl_6 durch starke Verwachsungen für Einkristallaufnahmen unbrauchbar waren, wurde nach Möglichkeiten gesucht, kompakte Einkristalle zu züchten. Dies gelang auf dem Wege, daß etwa 5 mg Tl_4Cl_6 in 100 ml 6 m HNO_3 bei Siedehitze gelöst und durch langsames Abkühlen umkristallisiert wurden. Auf diese Weise entstanden derbe Einkristalle, ohne bevorzugte

Wachstumsrichtung, mit einer Kantenlänge bis 0.1 mm.

Für die Einkristallaufnahmen wurde ein etwa 0.05 mm großer, mit Zaponlack auf die Spitze eines Quarzfadens geklebter Kristall um $[010]$ gedreht. Die Auswertung der Drehkristall-, Weissenberg- und Precessionaufnahmen ergab, daß ein monoklines C-zentriertes Gitter vorlag. Da keine weiteren Reflexionsbedingungen zu erkennen waren, kommen die Raumgruppen $C2$, Cm und $C2/m$ in Frage. Damit konnten die Angaben von HÄGG ⁴³⁾, daß die Tl_4Cl_6 - Blättchen trigonal mit den Gitterkonstanten $a = 1430$ pm, $c = 2510$ pm kristallisieren, nicht bestätigt werden. Die Kristalldaten sind im folgenden Abschnitt 2.4. zusammengefaßt.

2.4. Vergleichende Betrachtungen der Modifikationen des Tl_4Cl_6

In der folgenden Aufstellung sind die Kristalldaten der beiden Modifikationen des Tl_4Cl_6 gegenübergestellt.

		Monoklines Tl_4Cl_6	Rhombisches Tl_4Cl_6
Gitterkonstanten(pm)	a	2549.4 ± 1.8	1267.6 ± 0.2
	b	1469.9 ± 0.8	2508.7 ± 0.6
	c	1308.5 ± 1.2	1474.8 ± 0.5
	β	$108.58 \pm 0.08^\circ$	
Volumen(pm ³)	V	$4647.9 \cdot 10^6$	$4689.3 \cdot 10^6$
Raumgruppen		$C2-C_2^3$ oder $Cm-C_s^3$ oder $C2/m-C_{2h}^3$ (Nr. 5, 8, 12)	$Pnma-D_{2h}^{16}$ (Nr. 62) oder $Pn2_1a-C_{2v}^9$ (Nr. 33)
Formelgewicht	M	1030.6	1030.6
Zahl der Formel- einheiten	z	16	16
Dichten(g/cm ³)	$d_{r\ddot{o}}$	5.88	5.83
	d_{pyk}	5.81	

Der Vergleich zeigt die erwartete Übereinstimmung der Dichten der beiden Modifikationen, da die Differenz der Röntgengichten mit 1% innerhalb der Fehlergrenzen der Gittersabmessungen liegt. Zusätzlich sind die Abmessungen der Zellen so ähnlich, daß ein vergleichbarer Aufbau sehr nahe liegt. Alles spricht also dafür, daß auch die monokline Phase einen Aufbau aus $TlCl_6$ - Oktaedern mit eingelagerten Tl^+ und eine geometrische Anordnung der Bau-

gruppen sehr ähnlich wie in der von RATH untersuchten rhombischen Form besitzt. Unterstützt wird diese Annahme durch einen Vergleich der Schwingungsspektren der beiden Verbindungen, die zusammen mit den Ramanspektren von $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ und Tl_2Cl_4 in der Abbildung 2.2. dargestellt sind.

Der Versuch einer Röntgenstrukturanalyse wurde nach einigen Testmessungen am Diffraktometer auf Anraten des Betreuers der Arbeiten abgebrochen. Der Grund lag einmal in den, durch das große Zellvolumen und den extremen Absorptionsverhältnissen verursachten Meßproblemen. Um die Absorption auszuschalten müssen sehr kleine Kristallkugeln ($R \approx 0.003 \text{ cm}$) verwendet werden. Da die Intensität der Beugungsreflexe eine Funktion des bestrahlten Volumens ist, sind nur schwache, durch Anwendung sehr langer Meßzeiten mit hinreichender Genauigkeit zu messende Signale zu erhalten.

Zur Bestimmung der Koordinaten der 64 Thallium- und 96 Chloratome in der Elementarzelle sind aber ca. 20.000 Reflexe genau zu vermessen, so daß zusammen mit den oben angeführten Meßproblemen eine Meßzeit von mehreren Wochen zu veranschlagen war. Entscheidend war schließlich noch die Überlegung, daß für eine Lösung der Struktur mindestens 30 Stunden CPU - Zeit an der universitätseigenen Datenverarbeitungsanlage CD 3300 benötigt wird, die dem Institut mit insgesamt 1200 DM in Rechnung gestellt wird.

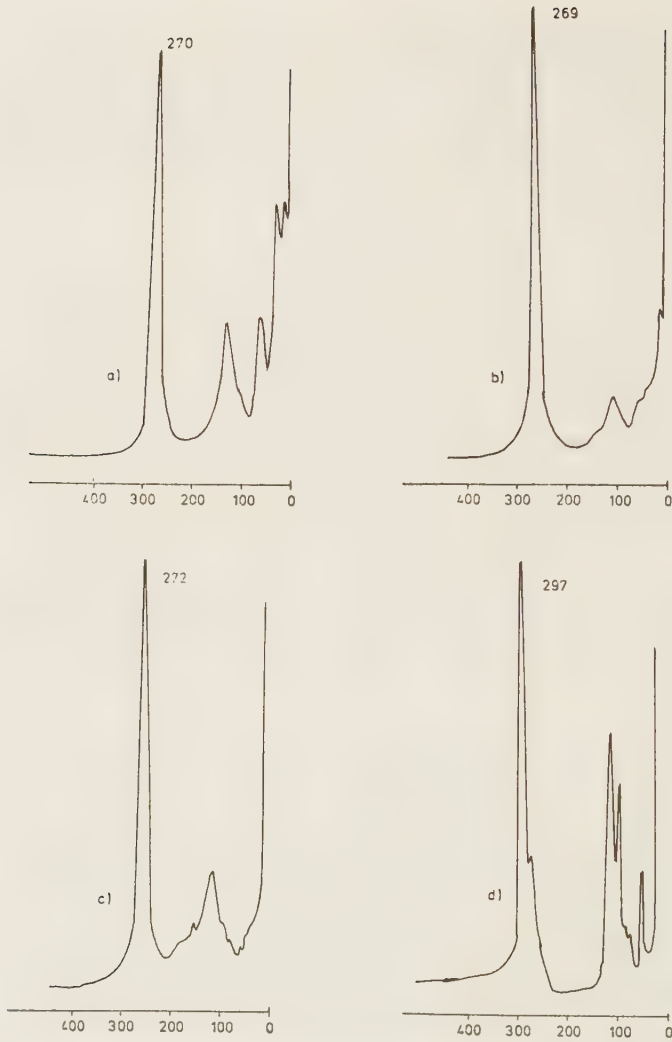


Abb. 2.2. Ramanspektren von Tl_4Cl_6 (monoklin) (a), Tl_4Cl_6 (rhom-
bisch) (b), $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ (c) und Tl_2Cl_4 (d) (in cm^{-1})

3. Indiumhalogenide

3.1. Allgemeines

Wie bereits in der Literaturübersicht angeführt wurde, bestehen sowohl Analogien zwischen den Alkalichlorothallaten(III) und -indaten(III) als auch bei dem Auftreten von valenzgemischten Halogeniden. Von besonderen Interesse ist hierbei die Frage, ob auch in der Indiumchemie Verbindungen existieren, die im hochsymmetrischen Scheelittyp kristallisieren. Das interessanteste Beispiel wäre das InCl_2 .

Analog zu den valenzgemischten Thalliumchloriden werden die Indium(I)-chloroindate(III) durch eine Reaktion der binären Indiumchloride InCl und InCl_3 dargestellt, jedoch ist ein Arbeiten im wäßrigen Medium, wie es sich bei der Darstellung der Thallium(I)-chlorothallate(III) als vorteilhaft erwies, nicht möglich, da die Disproportionierung gemäß der Gleichung



bei Gegenwart von Halogenid durch die Bildung von Halogenokomplexen begünstigt wird.

Zur Darstellung von Indium(I)-chloroindaten(III) wurden deshalb in Analogie zu den Angaben der Literatur^{55,101)} die binären Indiumchloride beziehungsweise Indium(III)chlorid und metallisches Indium in evakuierten Ampullen über ihre Schmelzen direkt, ohne Vermittlung von Lösungsmitteln zur Reaktion gebracht.

Orientierende Versuche in Lösungsmitteln wie Xylol nach der Methode von FREELAND ¹⁰²⁾ oder Acetonitril führten immer zum Auftreten von für röntgenographische Versuche unbrauchbaren mikrokristallinen Substanzen.

3.2. Präparative und röntgenographische Untersuchungen an Indiumhalogeniden

3.2.1. Die Trihalogenide InCl_3 und InBr_3

Für die Darstellung des InCl_3 bot sich einmal die auf KLEMM ¹⁰³⁾ zurückgehende Oxidation von metallischem Indium im getrockneten Chlorstrom, zum anderen das Auflösen von Indiummetall in konzentrierter Salzsäure und Eindampfen zum Hydrat an. Da in beiden Fällen eine zur Herstellung von wasserfreien Einkristallen nötige, bei 600 °C unter Stickstoff durchzuführende Sublimation vorgenommen werden mußte, wurde die präparativ einfachere "nasse" Methode bevorzugt. Die Analysenergebnisse (In ber. 51.9%, gef. 51.4%; Cl ber. 48.1%, gef. 47.7%) des auf diese Weise dargestellten Produktes stimmen mit der Stöchiometrie InCl_3 gut überein.

Bei der röntgenographischen Charakterisierung des Indium(III)chlorids ergab sich bei dem Pulverdiagramm ein Linienmuster, das weder mit einer Pulveraufnahme in der Literatur ⁶²⁾ noch mit den von TEMPLETON ⁶¹⁾ für das InCl_3 angegebenen Gitterkonstanten in Einklang zu bringen war.

Da somit die Vermutung nahe lag, daß die Widersprüche bei den valenzgemischten Phasen schon zu einem Teil in einer nicht sauberen Darstellung des für die Umsetzungen nötigen InCl_3 lagen, erschien eine genaue röntgenographische Charakterisierung dieser Verbindung notwendig. Es stellten sich somit zwei Probleme:

1) Die Präparation des InCl_3 für die Pulversaufnahmen so zu verbessern, daß eine Verunreinigung der extrem feuchtigkeitsempfindlichen Substanz durch Zersetzungsprodukte ausgeschlossen werden konnte.

2) Einkristalle darzustellen um mittels Einkristallaufnahmen die Angaben von TEMPLETON ⁶¹⁾ bezüglich Gitterkonstanten und Raumgruppe, die durch Auswertung von Pulverdiagrammen und Interpolation aus der YCl_3 - Struktur ermittelt wurden zu überprüfen beziehungsweise zu verfeinern.

Zu 1): Zunächst wurde frisch sublimiertes InCl_3 unter N_2 auf der üblichen Weise auf Klebefolien für Guinieraufnahmen präpariert. Dabei zeigte sich wohl ein Unterschied des Linienmusters zu der Reflexabfolge des an Luft präparierten InCl_3 , so daß der Verdacht auf eine Zersetzung bei der Präparation erhärtet wurde, jedoch traten die Fremdreflexe immer noch auf, wenn auch geschwächt. Es wurden daher im folgenden Pulverdiagramme in Glaskapillaren (Huber-Guinier- und Debye-Scherrer-Technik) angefertigt, wobei streng auf Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit geachtet wurde. Auf diese Weise konnten vom InCl_3 fremdlinienfreie Pulverdiagramme erstellt werden.

Die Abbildung 3.1. zeigt die sukzessive Eliminierung von Fremdlinien auf den Pulverdiagrammen von InCl_3 durch Verbesserung der Präparationsmethoden.

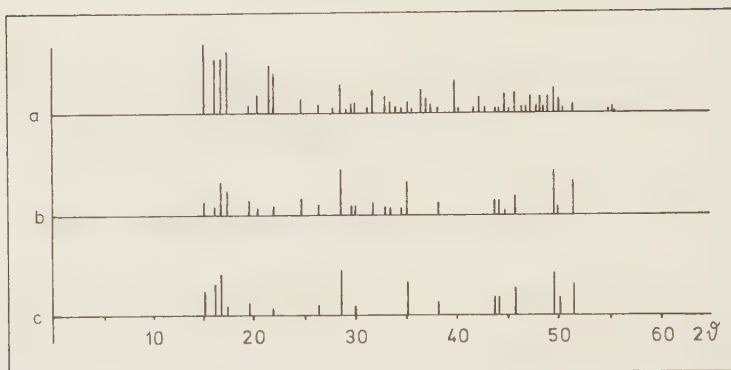


Abb. 3.1. Pulverdiagramme von InCl_3

- a) Guinieraufnahme, an Luft präpariertes InCl_3
- b) Guinieraufnahme, frisch sublimiertes InCl_3 unter N_2
auf Folie präpariert
- c) Huber-Guinieraufnahme, frisch sublimiertes InCl_3 unter N_2
in Glaskapillare präpariert

Zu 2) Da die durch die Sublimation von InCl_3 erhaltenen sechseckigen, hauchdünnen Kristalle mechanisch sehr leicht deformierbar waren, wurde nach Methoden geforscht, bessere Einkristalle zu erhalten. Hierbei konnten nur bedingt Erfolge erzielt werden. Durch Erhitzen

von InCl_3 in evakuierten Glaskapillaren auf 500°C über einen Zeitraum von 24 Stunden und langsames Abkühlen innerhalb 10 Stunden auf Zimmertemperatur ließen sich wohl kompaktere Kristalle erhalten, doch waren sie so stark verwachsen, daß nur winzige Bruchstücke für Einkristallaufnahmen verwendet werden konnten.

Da jedoch die Haltbarkeit der Kristalle selbst in abgeschlossenen Glaskapillaren nur wenige Tage betrug, wurden für die Erstellung eines vollständigen Satzes von Einkristallaufnahmen fünf verschiedene Kristalle benötigt.

Zusätzlich wurde die Justierung der Kristalle dadurch erschwert, daß bei den Schichtstrukturen dieser Trihalogenide (vgl. IrBr_3 ¹⁰⁴⁾) aus der hexagonalen Pseudosymmetrie mehrere Richtungen mit nahezu gleichen Translationsperioden resultieren, die zusätzliche, in der Metrik übereinstimmende Achsen vortauschen, die jedoch die Symmetrie des reziproken Gitters zerstören.

Die Auswertung der Aufnahmen ergab ein monoklines, C-zentriertes Gitter (ausgelöscht alle hkl mit $h + k = 2n$), dessen aus Einkristallaufnahmen ermittelten Konstanten mit 17 standardisierten Pulverreflexen verfeinert werden konnten. In der folgenden Aufstellung sind zum Vergleich die von TEMPLETON⁶¹⁾ angegebenen Konstanten für InCl_3 und die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Zellabmessungen von InBr_3 angeführt.

		InCl ₃	InCl ₃ Literaturangabe 61)	InBr ₃
Gitterkonstanten (pm)	a	641.1 ± 0.9	641	680.6 ± 0.9
	b	1109.4 ± 0.6	1110	1160.9 ± 0.2
	c	634.6 ± 1.7	631	672.1 ± 0.6
	β (°)	110.02 ± 0.17	109.8	109.79 ± 0.13
Volumen (pm ³)	V	424.1 · 10 ⁶	422.8 · 10 ⁶	499.7 · 10 ⁶
Raumgruppe		C2/m-C _{2h} ³ (Nr. 12)		
Formelgewicht	M	221.3		354.5
Formeleinheiten	z	4		
Dichten (g/cm ³)	d _{rö}	3.46	3.47	4.71
	d _{pyk}	3.34		4.49

Da schwingungsspektroskopische Untersuchungen ⁶⁴⁻⁶⁶⁾ auf eine Isotypiebeziehung zwischen InCl_3 und InBr_3 hindeuteten, erschienen im Zusammenhang mit der Charakterisierung des InCl_3 , röntgenographische Untersuchungen am InBr_3 sinnvoll.

Das InBr_3 wurde analog dem InCl_3 durch Reaktion von Indiummetall mit Bromwasserstoffsäure und anschließender Sublimation unter Stickstoff erhalten. Die Analysenergebnisse (In ber. 32.4%, gef. 32.1%; Br ber. 67.6%, gef. 67.2%) stimmen mit der Stöchiometrie InBr_3 gut überein.

Ein Vergleich der Pulversaufnahmen von InCl_3 und InBr_3 zeigte eine starke Ähnlichkeit des Reflexmusters. Damit konnte die erst vor kurzem durch Vergleich von Ramanspektren vorgeschlagene Isotypiebeziehung zwischen InCl_3 und InBr_3 ⁶⁶⁾ auch röntgenographisch erhärtet werden.

Die geringe Haltbarkeit der dünnen, farblosen sechseckigen Einkristalle von InBr_3 führte wie beim InCl_3 dazu, daß von einem Kristall nur ein unvollständiger Satz von Einkristallaufnahmen erhalten wurde. Die Gitterkonstanten konnten jedoch mit den standardisierten Pulverdigrammen verfeinert werden (siehe obige Aufstellung).

Interessant ist das Auftreten von diffusen Reflexen auf den Weissenbergaufnahmen der Schichten $h1l$, $h2l$ und $Ok1$. Wie beim IrBr_3 ¹⁰⁴⁾, das mit ganz ähnlichen Gitterkonstanten im selben Strukturtyp kristallisiert, sind in der $Ok1$ - Schicht nur Reflexe

mit $k = 3n$ scharf und in den $h11$ - und $h21$ - Schichten nur diffuse, innerhalb der Girlanden liegende Linien zu beobachten. Damit scheint auch im InBr_3 eine stark fehlgeordnete Schichtstruktur des AlCl_3 - Typs vorzuliegen.

3.2.2. Polymorphie des InCl

Wie schon in der Literaturübersicht angeführt wurde, existieren vom InCl eine gelbe, bei Zimmertemperatur stabile und eine rote, über der von KLEMM ⁵⁹⁾ angegebenen Umwandlungstemperatur von $125 - 135^\circ\text{C}$ stabile Modifikation. Bei der Darstellungsmethode nach CHADWICK ⁵⁵⁾, wobei InCl_3 mit metallischem Indium in einer abgeschmolzenen Glassampulle auf 400°C erhitzt wird, entsteht beim langsamen Abkühlen fast quantitativ die rote Modifikation, die sich beim Stehen in der Dunkelheit in die gelbe Phase umwandelt. Lichteinfluß führt zu einer Zersetzung der gelben Modifikation unter der Bildung von metallischem Indium.

Da für eine genaue Charakterisierung des Umwandlungspunktes frisch dargestelltes, reines gelbes InCl notwendig war, wurde von PFLIEGER ⁹⁹⁾ eine Methode entwickelt die gelbe Modifikation direkt aus der Schmelze zu erhalten. Hierzu wurde die Ampulle mit der auf 400°C erhitzten, dunkelrot bis schwarz erscheinenden InCl - Schmelze direkt vom Ofen in eine Kühlschlange transportiert, die mit einem kontinuierlichen, durch flüssigen Stickstoff vorgekühlten Luftstrom beschickt wurde.

Auf diese Weise konnte eine hohe Ausbeute der gelben Modifikation erhalten werden, deren thermisches Verhalten mit differential - thermoanalytischen Methoden untersucht wurde. Wie die Abbildung 3.1. zeigt, entspricht der hierbei ermittelte Schmelzpunkt von 222°C dem von KLEMM ⁵⁹⁾ angegebenen Wert von 225°C , der Umwandlungspunkt der beiden Modifikationen jedoch, der von ihm zwischen 125° und 135°C liegend ermittelt wurde, lag bei den hier durchgeführten Untersuchungen reproduzierbar bei 160°C .

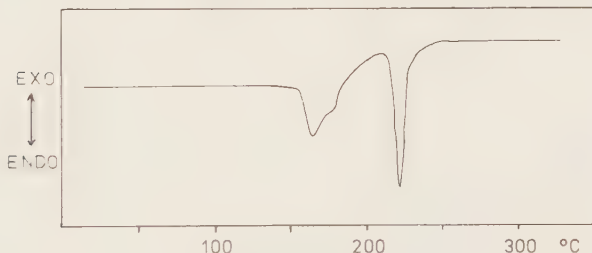


Abb. 3.2. DTA - Aufnahme von InCl

Von der roten Modifikation konnten erstmals saubere Pulversaufnahmen erstellt werden. Die Indizierung von 33 standardisierten Reflexen ergab ein kubisches Gitter. Die folgende Aufstellung zeigt die Kristalldaten von InCl_{rot} und zum Vergleich die Abmessungen der gelben Modifikation ⁵⁶⁾.

		InCl _{rot}	InCl _{gelb}
Gitterkonstanten a (pm)		1223.4 ± 0.2	1236.8 ± 0.1
Volumen (pm ³)	V	1823.1 · 10 ⁶	1889.1 · 10 ⁶
Auslöschungs- einheit		Pm3m	P2 ₁ 3
Formeleinheiten	z	30	32
Dichte (g/cm ³)	d _{rö}	3.82	4.21

3.2.3. Indium(I)-chloroindate(III)

3.2.3.1. Erstellen eines Phasendiagrammes

Da die in der Literatur angegebenen Phasendiagramme des Systems InCl - InCl₃ äußerst widersprüchlich sind ^{54,55,61)}, für röntgenographisch Untersuchungen der valenzgemischten Indiumchloride jedoch die Darstellung reiner Phasen unbedingt erforderlich ist, sollte durch das Erstellen eines Phasendiagrammes Aufschlüsse über Präparationsmöglichkeiten der Indium(I)-chloroindate(III) gewonnen werden.

Hierzu wurden von SOMMERMAN ¹⁰⁰⁾ Proben von InCl und InCl₃ unterschiedlicher Stöchiometrie eingewogen und in evakuierten Glas-

kapillaren über einen Zeitraum von durchschnittlich 20 Stunden auf 400 °C erhitzt. An den so dargestellten Phasengemischen wurden über einen Bereich von 25 ° bis 350 °C mit Hilfe von Differential-Thermo - Analysen Schmelz- und Erstarrungspunkte gemessen. Die Abbildung 3.2. zeigt die in einem Phasendiagramm zusammengefaßten Ergebnisse.

Bis auf das $\beta\text{-InCl}_{1.5}$, das sich sehr schnell in das bei Raumtemperatur stabile $\alpha\text{-InCl}_{1.5}$ umwandelt und die Hochtemperaturmodifikation des InCl_2 konnten alle, im Diagramm auftretenden Phasen durch Pulversaufnahmen charakterisiert werden.

Von besonderen Interesse hierbei war die Verbindung InCl_2 nachdem durch die Röntgenstrukturanalyse am Tl_2Cl_4 ^{9,10)} und durch die im Rahmen dieser Arbeit an verschiedenen Alkalitetrachlorothallaten(III) durchgeführten Untersuchungen (siehe Abschnitt III.4.) gezeigt werden konnte, daß die von ATKINSON⁷⁵⁾ publizierten Zellabmessungen der Verbindungen MInCl_4 ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}$) das Vorliegen der im Tl_2Cl_4 und in den MTlCl_4 - Verbindungen ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}$) gefundenen Scheelitstruktur in diesen Alkalitetrachloroindaten(III) anzeigen.

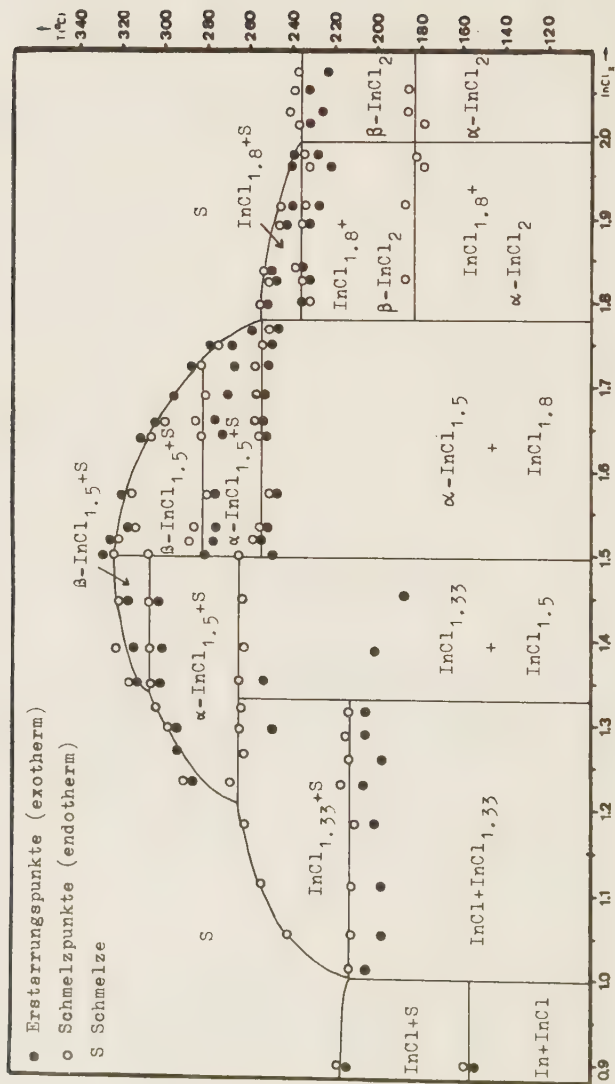


Abb. 3.3. Phasendiagramm des Systems $\text{InCl} - \text{InCl}_3$

3.2.3.2. Untersuchungen am InCl_2 und InBr_2

Erste Guiniersaufnahmen am InCl_2 zeigten ein linienreiches Reflexmuster, das in Einklang mit den Angaben von ATKINSON ⁷²⁾ monoklin indiziert werden konnte. Da jedoch die Präparation des InCl_2 wegen der extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit noch mehr Probleme aufwarf als, wie schon im Abschnitt III.3.2.1. dargelegt, die des InCl_3 , lag der Verdacht nahe, daß es sich hier um eine Verfälschung des Pulverdiagrammes durch Zersetzungsprodukte handelt.

Es wurde daher, wie schon beim InCl_3 , von SOMMERMANN ¹⁰⁰⁾ versucht, durch konsequentes Arbeiten unter Stickstoff und unter Verzicht auf die Guiniertechnik mit Klebefolie, fremdlinienfreie Pulveraufnahmen zu erstellen und außerdem Methoden zu entwickeln, für Einkristallaufnahmen geeignete Kristalle zu züchten.

Durch sehr langsames Abkühlen einer Schmelze von InCl_2 , die drei Stunden knapp über dem Erstarrungspunkt von 235°C gehalten worden war, sollte das Wachstum von Einkristallen begünstigt werden. Auf diese Weise konnte kristallines Material erhalten werden, von dem mechanisch unter Paraffinöl Bruchstücke abgelöst werden konnten. Da jedoch diese Bruchstücke sehr klein waren, keine ausgezeichneten Kristallflächen erkennen ließen, und zudem die Lebensdauer selbst unter Paraffinöl nur wenige Tage betrug, konnte nur je eine Drehkristall- und Weissenbergaufnahme angefertigt werden, die keine sicheren Aussagen über die wahren Zellabmessungen zuließen.

Hingegen konnten mit den schon beim InCl_3 beschriebenen Methoden (siehe Seite 51) vom InCl_2 Debye-Scherreraufnahmen angefertigt werden, deren Reflexmuster und Intensitäten mit in der Literatur veröffentlichten Pulverdiagrammen in Einklang zu bringen waren ^{61,73}). Wenn man eine schon mehrfach in der Literatur ^{55,71-73}) vorgeschlagene Struktur mit In^+ - Kationen und In(III)Cl_4^- - Anionen voraussetzt, sind für eine Indizierung der Pulveraufnahme folgende Überlegungen notwendig:

1) Die Ionenradien von In^+ (132 pm) und K^+ (133 pm) sind fast identisch, so daß auch beim In_2Cl_4 die beim KInCl_4 gefundene Scheelitstruktur denkbar wäre. Zu berücksichtigen hierbei ist jedoch, daß erstens die Kaliumverbindung die untere Grenze der im Scheelityp kristallisierenden Alkalitetrachloroindate(III) darstellt (siehe Abschnitt III.4.) und zweitens die höhere Elektronegativität des In^+ eine weitaus größere polarisierende Wirkung des In(I) als die des Edelgaskations zur Folge hat.

2) Die Radienverhältnisse r_A/r_X und r_B/r_X im Tl_2Br_4 (0.73 und 0.48) sind mit denen im In_2Cl_4 (0.73 und 0.45) vergleichbar, so daß auch eine Verwirklichung der im Tl_2Br_4 vorliegenden GaCl_2 - Struktur denkbar wäre.

Eine Indizierung der Debye-Scherreraufnahme mit Abmessungen ähnlich denen vom KInCl_4 schlug fehl, hingegen war zwar eine befriedigende Indizierung auf der Grundlage des Tl_2Br_4 unter Berücksichtigung einer entsprechenden Zellverkleinerung möglich, die zu den in der

folgenden Aufstellung zusammengefaßten Gitterabmessungen führte, jedoch zerstört das Auftreten der Reflexes (032) die Raumgruppe Pnna.

Zur Abrundung der Ergebnisse erschienen Untersuchungen am InBr_2 sinnvoll. Die Verbindung wurde analog zum In_2Cl_4 dargestellt und mit den beim InCl_3 beschriebenen Methoden (siehe Abschnitt III. 3.2.1.) Debye-Scherrer-Aufnahmen angefertigt, die gut mit Aufnahmen von WALTER ⁶³⁾ übereinstimmten und auf der Grundlage des Tl_2Br_4 mit der Raumgruppe Pnna indiziert werden konnten, so daß beim InBr_2 eine Struktur im GaCl_2 - Typ mit In^+ - Kationen und In(III)Br_4^- - Anionen vorzuliegen scheint.

		In_2Cl_4	In_2Br_4
Gitterkonstanten (pm)	a	776.7	809.1
	b	950.9	997.6
	c	988.3	1036.0
Volumen (pm ³)	V	729.8 10 ⁶	835.1 10 ⁶
Raumgruppen		P2na-C_{2v}^9	Pnna-D_{2h}^6
		(Nr. 30)	(Nr. 52)
Formelgewicht	M	371.6	549.2
Formeleinheiten	z	4	4
Dichte (g/cm ³)	d _{rö}	3.38	4.36

Die Annahme einer engen Verwandtschaft zwischen dem Tl_2Br_4 und den valenzgemischten Halogenoindaten(III) In_2Cl_4 und In_2Br_4 und eines Aufbaus aus In^+ - Kationen und In(III)X_4^- - Anionen wird durch den Vergleich der Zellvolumina von Tl_2Br_4 mit In_2Cl_4 und In_2Br_4 unterstützt. So ergibt sich aus dem Vergleich des aus den Volumeninkrementen (nach BILTZ⁸⁵) berechneten Zellvolumens ($765 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ beim Tl_2Br_4 , $664 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ beim In_2Cl_4 und $755 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ beim In_2Br_4) und des gefundenen Zellinhaltes ($867 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ beim Tl_2Br_4 , $730 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ beim In_2Cl_4 und $835 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ beim In_2Br_4) im Falle der Thalliumverbindung eine Aufweitung von 13%, beim In_2Cl_4 und In_2Br_4 eine Vergrößerung von 10% beziehungsweise 11%.

Für eine vollständige Strukturanalyse an beiden Verbindungen ist jedoch die Züchtung von besseren Einkristallen erforderlich, ein Ziel, das auf dem angezeigten Wege bei einigem Zeitaufwand sicher erreichbar und in Hinblick auf die Strukturen lohnend ist.

4. Die im Scheelittyp kristallisierenden Chlorothallate(III)
und -indate(III)

4.1. Kristalldaten

Die aus den standardisierten Guinieraufnahmen an den im tetragonalen Scheelittyp kristallisierenden Tetrachlorothallaten(III) gewonnenen Kristalldaten und zum Vergleich die Werte für das Tl_2Cl_4 sind in der Tabelle 4.1. zusammengefaßt. Die von ATKINSON ⁷⁵⁾ publizierten Kristalldaten der $MInCl_4$ - Verbindungen sind ebenfalls in der Tabelle 4.1. angeführt. Über die Strukturen dieser Chloroindate(III) wurden von den Autoren keine Überlegungen publiziert, jedoch lassen die vergleichbaren Gitterkonstanten nur den Schluß zu, daß Isotypie zum Scheelittyp vorliegt.

Gitterkonstanten			Volumen (pm^3)	Raumgruppe	Formel- gewicht	Formel- einheiten	Dichten (g/cm^3)	
a (pm)	c (pm)						$d_{\text{rö}}$	d_{pyk}
KTlCl_4	687.6 ± 0.2	1531.3 ± 0.7	$724.0 \cdot 10^6$	$\text{I}4_1/\text{a}$	385.5	4	3.53	3.39
NH_4TlCl_4	700.5 ± 0.2	1567.2 ± 0.6	$767.1 \cdot 10^6$		364.4		3.15	3.02
RbTlCl_4	702.5 ± 0.1	1573.7 ± 0.4	$776.7 \cdot 10^6$		431.8		3.69	3.60
$\text{Tl}_2\text{Cl}_{10}$	696.5 ± 0.1	1552.8 ± 0.3	$753 \cdot 10^6$		550.6		4.86	4.64
$\text{KInCl}_4^{75)}$	684.5	1530.2	$714 \cdot 10^6$	$\text{c}^6_{4\text{h}}$ (Nr. 88)	295.7		2.75	
$\text{NH}_4\text{InCl}_4^{75)}$	696.4	1559.5	$756 \cdot 10^6$		274.6		2.41	
$\text{RbInCl}_4^{75)}$	698.1	1562.5	$764 \cdot 10^6$		342.1		2.98	

4.2. Vergleichende Betrachtungen

Die Entdeckung, daß das valenzgemischte $Tl^+ [TlCl_4]^-$ in dem bei ternären Oxiden weit verbreiteten tetragonalen Scheelittyp kristallisiert, war sehr überraschend, denn ursprünglich wurde angenommen, daß für diesen Typ das Vorliegen von isolierten, tetraedrischen Anionen, wie ReO_4^- , WO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , oder GeO_4^{4-} , neben großen, unpolarisierbaren Kationen, wie Rb^+ , Ca^{2+} , La^{3+} oder Zr^{4+} notwendig ist. Nach Auffinden von ternären Fluoriden, wie $LiEuF_4$, mußten neue Überlegungen angestellt werden.

Von besonderer Bedeutung war hier das Aufdecken von gruppentheoretisch belegbaren Zusammenhängen zwischen dem CaF_2 - und dem $CaWO_4$ -Typ durch H. BÄRNIGHAUSEN⁸²⁾. Er wies darauf hin, daß die tetragonale Zelle des $CaWO_4$ -Typs (Raumgruppe I $4_1/a$) durch Verdoppelung der Gitterkonstanten in c-Richtung und durch den Wegfall von Symmetrieelementen aus der kubischen Zelle des CaF_2 herzuleiten ist.

Verb.	$CaF_2 \xrightarrow{t<3>}$	$Pt_2Si \xrightarrow{k<2>}$	$- \xrightarrow{k<2>}$	$- \xrightarrow{t<2>}$	$CaWO_4$
Raumgruppe	$F \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	" $F \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ "	$C \frac{4}{a} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$I \frac{4}{a} \frac{1}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{d}$	$I \frac{4}{a}$
4 M auf	$m \frac{3}{m}$	$\frac{4}{m} m m$	$\frac{4}{m} 2 m$	$\frac{4}{m} 2 m$	$\frac{4}{m}$
4 M' auf	-	-	-	$\frac{4}{m} 2 m$	$\frac{4}{m}$
8 X auf	$\frac{4}{m} \frac{3}{m}$	$\frac{4}{m} 2 m$	$2 2 2$	2	1

Diese Ableitung erklärt, weshalb die Verhältnisse der Radien der Kationen und Anionen in einem relativ weiten Bereich schwanken können. In der CaF_2 - Struktur liegt eine würfelförmige Koordination aller Kationen vor; das ideale Radienverhältnis r_M/r_X ist 0.73. Die Verzerrung führt zu einer Zerlegung des Koordinationswürfels in zwei ineinandergestellte Tetraeder. Der Grenzwert für das Radienverhältnis r_M/r_X für das tetraedrisch koordinierte, hochgeladene Kation wäre der für tetraedrische Koordinationen, also 0.22. Dann wäre das große, weniger hoch geladene Kation sechsfach umgeben in Form eines Dreieckdodekaeders (Bisdisphenoid). Diese Koordination ist sehr variabel in Bezug auf die Radienverhältnisse, da durch eine Verdrehung der beiden Tetraeder leicht Abweichungen vom Idealwert $r_M/r_X = 0.668$ für das reguläre Bisdisphenoid aufgefangen werden können.

Da im Scheelittyp die Kationen parameterfreie Lagen der Punktsymmetrie $\bar{4}$ besetzen, stehen für die Variation der Abstände nur vier Parameter zur Verfügung. Einmal ist das ein metrischer Parameter, das Verhältnis c/a , und zum anderen die drei Ortsparameter des Anions. Damit sind alle Abstände und Winkel in der Struktur gekoppelt.

Abstände im komplexen Anion BX_4^- :

$$d^2(\text{B-X}) = (x^2 + y^2)a^2 + z^2c^2$$

$$d_1^2(\text{X-X}) = 4(x^2 + y^2)a^2$$

$$d_2^2(\text{X-X}) = 2(x^2 + y^2)a^2 + 4z^2c^2$$

$$(I) \quad 4d^2(\text{B-X}) = \frac{1}{2}d_1^2(\text{X-X}) + d_2^2(\text{X-X})$$

Abstände im Bisdisphenoid:

$$d_1^2(\text{A-X}) = a^2(x^2 + y^2 + y + \frac{1}{4}) + c^2(z^2 - \frac{1}{2}z + \frac{1}{16})$$

$$d_2^2(\text{A-X}) = a^2(x^2 + y^2 - x - y + \frac{1}{2}) + c^2z^2$$

$$(II) \quad d_1^2(\text{A-X}) = d^2(\text{B-X}) + a^2(\frac{1}{4} - y) + c^2(\frac{1}{16} - \frac{1}{2}z)$$

$$(III) \quad d_2^2(\text{A-X}) = d^2(\text{B-X}) + a^2(\frac{1}{2} - x - y)$$

In der Zusammenstellung sind die Abstände $d(\text{X-X})$ und $d(\text{A-X})$ mit dem Bindungsabstand im komplexen Anion $d(\text{B-X})$ gekoppelt worden, da dort sicher durch die kovalenten Bindungsanteile am leichtesten Abstände abgeschätzt werden können. Man erkennt, daß für $c/a = 2$, $x = y = 1/4$ und $z = 1/8$ würfelförmige Koordination resultiert (CsF_2 - Typ). Die Vergrößerung des Bindungsabstandes $d(\text{A-X})$ kann bei festgehaltenem Abstand $d(\text{B-X})$ entweder durch eine Verdrehung

des Tetraeders um die $\bar{4}$ - Achse erreicht werden ($x \neq y \neq 1/4$ bei $d_2(A-X)$ oder durch eine Vergrößerung der c - Gitterkonstante ($c/a \approx 2.2$) bei verkleinertem z - Parameter ($z < 1/8$). Damit wird erklärt, daß der Stabilitätsbereich der Scheelitanordnung in Bezug auf das Radienverhältnis r_B/r_X klein, in Bezug auf r_A/r_X sehr groß ist (es wurden in allen Fällen die Ionenradien nach SHANNON und PREWITT^{83,84}) für Sechserkoordination verwendet). Bei Oxiden wird der Bereich eingegrenzt von den Verbindungen $NaJO_4$ ($r_B/r_X = 0.49$), $NdTaO_4$ ($r_B/r_X = 0.66$), $ZrGeO_4$ ($r_A/r_X = 0.67$) und $CsJO_4$ ($r_A/r_X = 1.46$).

Die Tetrachlorothallate(III) und -indate(III) passen sich in Bezug auf das Verhältnis r_B/r_X (0.66 für $Tl(III)$ und 0.56 für $In(III)$) gut in das Gebiet ein. Der Stabilitätsbereich für r_A/r_X ist jedoch offensichtlich nicht so weit, da die Cäsium- und Natriumverbindungen nicht dargestellt werden konnten ($r_A/r_X = 1.10$ für Cs^+ und 0.69 für Na^+), sondern nur die Kalium-, Ammonium- und Rubidiumverbindungen ($r_A/r_X = 0.91$ für K^+ und 0.98 für NH_4^+ und Rb^+).

Für eine Reihe isostruktureller Verbindungen $A_xB_yX_z$ erwartet man für das Verhältnis von Ionenradien zum Zellvolumen im allgemeinen eine lineare Abhängigkeit. Mit einem stetigen Ansteigen der Zellvolumina bei steigendem Ionenradius ist allerdings nur zu rechnen, wenn andere Größen, wie Elektronegativität oder Polarisierbarkeit sich ebenfalls linear ändern. Die Abbildung 4.1. zeigt die Abhängigkeit zwischen Zellvolumina und Ionenradien von M^+ bei den Verbindungen $MTlCl_4$ und $MInCl_4$. Es wurden hierfür die Ionenradien

nach PAULING verwendet, da die bei SHANNON ^{83,84)} gleichen Ionenradien von NH_4^+ und Rb^+ (163 pm) dem steigendem Zellvolumen von NH_4TlCl_4 (NH_4InCl_4) nach RbTlCl_4 (RbInCl_4) nicht gerecht werden.

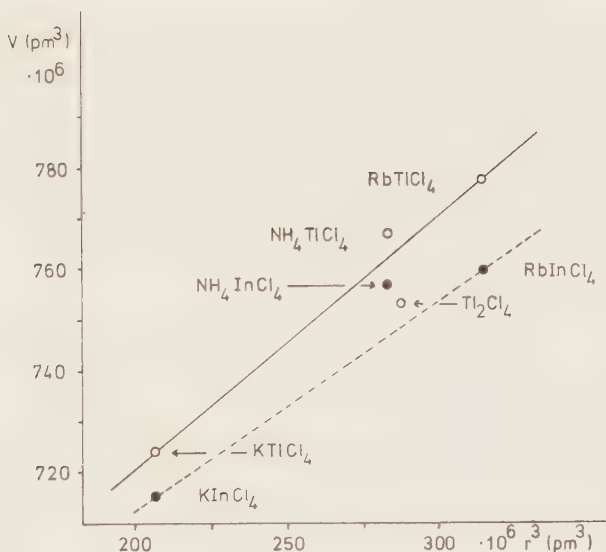


Abb. 4.1. Zusammenhang zwischen Ionenradien und Zellvolumina bei MTlCl_4 - und MInCl_4 - Verbindungen

Wie man aus der Abbildung 4.1. erkennen kann, weichen die Zellvolumina von NH_4TlCl_4 und NH_4InCl_4 nach oben, der Zellinhalt vom Tl_2Cl_4 nach unten von der, durch die Kalium- und Rubidiumverbindungen gezogenen Geraden ab. Bei praktisch gleichen Ionenradien

von NH_4^+ und Tl^+ (144 pm und 143 pm nach PAULING) liegen die Zellvolumina der Ammoniumverbindungen etwa um den gleichen Betrag über, wie das der Thallium(I) - Verbindung unter dem, nach den Ionenradien zu erwartenden Volumen.

Für Aussagen über Zellvolumina von isotypen Verbindungen bietet sich deren Berechnung über Rauminkremente der Ausgangsverbindungen oder der beteiligten Ionen an. Dabei erfährt aber das Postulat der Volumenadditivität Einschränkungen, zum Beispiel durch Polarisierungseffekte oder ungünstigere geometrische Verhältnisse, die zu einer Volumenverkleinerung, beziehungsweise Volumenvergrößerung führen können.

Tabelle 4.2. zeigt eine Aufstellung der verschiedenen Rauminkremente. Um der Achterkoordination im Scheelit gerecht zu werden, wurden bei den binären Chloriden die Werte für die, im CsCl - Typ kristallisierenden Modifikationen zugrunde gelegt. Die Werte für TlCl_3 und InCl_3 wurden aus den Zellvolumina und der Zahl der Formeleinheiten zu 66.25 und 63.49 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) ermittelt. Sie stimmen gut mit den Werten von 66.0 und 64.0 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$), ermittelt aus der Summe der Rauminkremente der Einzelionen überein.

Tabelle 4.2. Rauminkremente (nach BILTZ⁸⁵⁾) der an der Bildung der $MM'Cl_4$ - Verbindungen beteiligten Ionen und Verbindungen (in $cm^3 mol^{-1}$).

M	K	NH_4	Tl	Rb
M^+	16.0	19.5	18.5	20.0
MCl	32.1	35.0	34.2	36.0
$MCl + TlCl_3$	98.3	101.2	100.4	102.4
$MTlCl_4$	108.9	115.5	113.4	117.2
Volumenvergrößerung (%)	10.8	14.1	12.9	14.7
$MCl + InCl_3$	95.5	98.4	-	99.4
$MInCl_4$	107.9	113.9	-	114.7
Volumenvergrößerung (%)	12.9	15.7	-	15.4

Die bei allen vier Verbindungen zu beobachtende Aufweitung der röntgenographisch ermittelten Zellvolumina hinsichtlich der, additiv aus den Rauminkrementen der Reaktionspartner zusammengesetzten Zellvolumina kann mit einem erhöhten Platzbedarf der $TlCl_4$ - und $InCl_4$ - Tetraeder gegenüber Einzelionen begründet werden. Man sieht außerdem beim Vergleich der Volumeninkremente der M^+ - Ionen und der MCl - Verbindungen den höheren Platzbedarf des Ammoniumions gegenüber dem fast radiusgleichen $Tl(I)$. Unterstrichen wird dies, wenn man den Quotienten aus der Summe der Rauminkremente der Einzelionen und dem Molvolumen der Verbindung

gegen das Radienverhältnis r_M/r_{Cl} aufträgt (siehe Abbildung 4.2.).
Dieser Quotient ist ein Maß für die Raumbespruchung (R in %) der einzelnen Verbindungen.

$$R = \frac{100 \cdot \Sigma \text{Einzelinkremente}}{\text{Molvolumen}} \quad (\%) \quad 86)$$

Tabelle 4.3. Raumbespruchung der $MTlCl_4$ - Verbindungen (Volumina in $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$)

	$KTlCl_4$	NH_4TlCl_4	Tl_2Cl_4	$RbTlCl_4$
Σ Einzelinkremente	102.0	105.5	104.5	106.0
Molvolumen	108.9	115.5	113.4	117.2
R (%)	93.6	91.3	92.2	90.4
Radienverhältnis r_M/r_{Cl}	0.74	0.79	0.80	0.82

Tabelle 4.4. Raumbeanspruchung der $M\text{InCl}_4$ - Verbindungen (Volumina in $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$)

	KInCl_4	NH_4InCl_4	RbInCl_4
Einzelinkremente	100.0	103.5	104.0
Molvolumen	107.9	113.9	114.7
R (%)	92.6	90.9	90.7
Radienverhältnis r_M/r_{Cl}	0.74	0.79	0.82

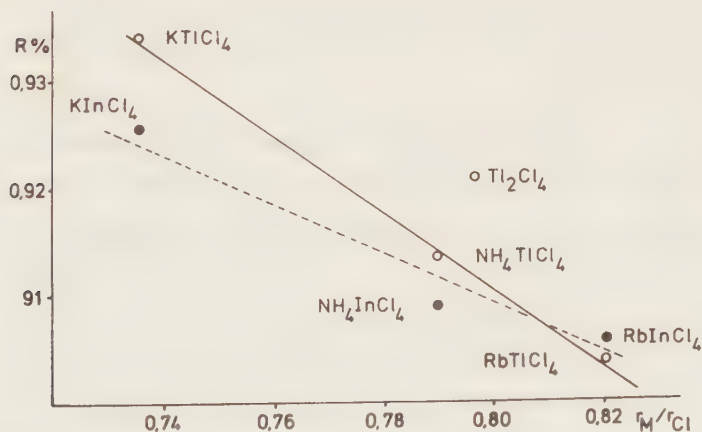


Abb. 4.2. Zusammenhang zwischen Raumbeanspruchung und Radienverhältnis r_M/r_{Cl} bei MTlCl_4 - und MInCl_4 - Verbindungen

Es zeigt sich für Tl_2Cl_4 eine relativ zu hohe Raumbeanspruchung, während das NH_4TlCl_4 in die Reihe der Alkalichlorothallate paßt. Somit lassen sich bisher folgende Feststellungen treffen:

a) Beim Übergang der ionogenen Verbindungen MX und $M'Cl_3$ ($M' = Tl, In$) in die Komplexverbindung $MM'Cl_4$ mit einem stark kovalenten Anteil in den $M'-Cl$ - Bindungen erfolgt eine Volumenvergrößerung um durchschnittlich 9.1% . Diese Aufweitung kann mit einem höheren Platzbedarf der $M'Cl_4$ - Baugruppe gegenüber Einzelionen erklärt werden.

b) Das, im Vergleich zum Ionenradius von NH_4^+ zu große Zellvolumen vom $NH_4M'Cl_4$ resultiert einzig aus dem großen Platzbedarf des NH_4^+ - Ions. Dies zeigt ein Vergleich der Packungsdichten der $MM'Cl_4$ - Verbindungen.

c) Das zu kleine Zellvolumen von Tl_2Cl_4 bezogen auf den Ionenradius vom Tl^+ - Ion ergibt sich einmal aus dem relativ kleinen Rauminkrement von $Tl(I)$. Zum zweiten zeigt sich beim Übergang vom MCl und $TlCl_3$ zum $MTlCl_4$, daß die Volumenaufweitung im Falle des Tl_2Cl_4 relativ am kleinsten ist. Der Vergleich der Raumbeanspruchung zeigt ein entsprechendes Ergebnis. Dieser zweite Effekt entzieht sich einer Erklärung auf der Basis der Rauminkremente.

Zusammenhänge zwischen Ionenradien, Zellvolumina, Atomabständen und Elektronegativitäten wurden von SHANNON ⁸⁷⁾ anhand einer großen Anzahl von Verbindungen systematisch untersucht. Dabei wurde bei den Scheelitverbindungen MWO_4 und $MMoO_4$ eine Beziehung

zwischen dem Zellvolumen, der Elektronegativität von M und den Bindungsabständen aufgestellt. So konnte zum Beispiel beim Vergleich der Scheelite CaWO_4 - CdWO_4 und CaMoO_4 - CdMoO_4 bei nahezu gleichen Ionenradien von Ca^{2+} und Cd^{2+} eine Volumenverkleinerung zugunsten der Calciumverbindung um 4.2% beziehungsweise um 4.0% festgestellt werden. Die sukzessive Abnahme des Zellvolumens beim Einbau von Kationen mit steigender Elektronegativität läßt sich durch den damit steigenden kovalenten Anteil der M-O - Bindung und der somit einhergehenden Bindungsverkürzung erklären.

Unterstützt wurde diese Annahme durch die Schwingungsspektren dieser Verbindung. Durch die Zunahme des kovalenten Anteils der M-O - Bindung und der damit verbundenen Bindungsverkürzung bei steigender Elektronegativität von M sollte auf der anderen Seite die Mo-O - Bindung beziehungsweise die W-O - Bindung geschwächt werden. Dies wiederum muß zu einer Verschiebung der symmetrischen Mo-O - beziehungsweise W-O - Streckschwingung in Richtung niedriger Frequenzen führen. Diese Annahme wurde durch Auswertung der Schwingungsspektren bestätigt.

Bei den vorliegenden Scheelitverbindungen MTlCl_4 ist nun ebenfalls eine Verschiebung der symmetrischen Tl(III)-Cl - Streckschwingung festzustellen (siehe Abschnitt III.4.3.).

Tabelle 4.4. Frequenz der symmetrischen Tl(III)-Cl - Streckschwingung (ν_1) (in cm^{-1}).

	RbTlCl_4	NH_4TlCl_4	KTlCl_4	Tl_2Cl_4
$A_g (\nu_1)$	302	300	300	297

Die niedrige Frequenz der Tl(III)-Cl - Schwingung beim Tl_2Cl_4 kann einem größeren Kovalenzanteil der Tl(I)-Cl - Bindung, hervorgerufen durch die höhere Elektronegativität von Tl(I) gegenüber den anderen Kationen zugeschrieben werden. Die damit verbundene Bindungskontraktion führt zu einer Verkleinerung des Zellvolumens. Somit findet das relativ kleine Zellvolumen beim Tl_2Cl_4 eine hinreichende Erklärung.

Trägt man die Achsenverhältnisse c/a gegen die Radien der Ionen auf, so erhält man wie in der Abbildung 4.3. gezeigt, gekrümmte Kurven und damit scheinbar keinen linearen Zusammenhang.

Tabelle 4.5. Ionenradien und
Achsenverh. c/a

	c/a	r_M
KTlCl_4	2.227	133
NH_4TlCl_4	2.230	143
Tl_2Cl_4	2.231	144
RbTlCl_4	2.240	148
KInCl_4	2.239	133
NH_4InCl_4	2.238	143
RbInCl_4	2.242	148

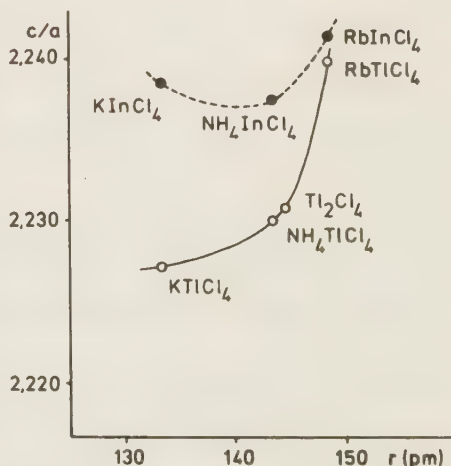


Abb. 4.3. Ionenradien r_M und Achsenverhältnis c/a

Der gekrümmte Verlauf der Kurven resultiert aber daher, daß der Beitrag der beiden Gitterkonstanten zur Volumenvergrößerung unterschiedlich groß ist. Ein getrenntes Auftragen der beiden Gitterkonstanten a und c gegen die Ionenradien (Abbildungen 4.4. und 4.5.) macht deutlich, daß im Gegensatz zu dem Ammoniumtetrachloroindat, wo die Vergrößerung des Zellinhaltes durch die Aufweitung beider Gitterkonstanten erfolgt, beim NH_4TlCl_4 die c - Gitterkonstante gut in die Reihe der anderen paßt und die überproportionale Vergrößerung des Zellvolumens allein der a - Gitterkonstanten zuschreiben ist.

Umgekehrt erfolgt beim Tl_2Cl_4 die Vergrößerung der a - Gitterkonstante proportional zum Ionenradius und die c - Gitterkonstante verursacht das relativ zu kleine Volumen von Tl_2Cl_4 .

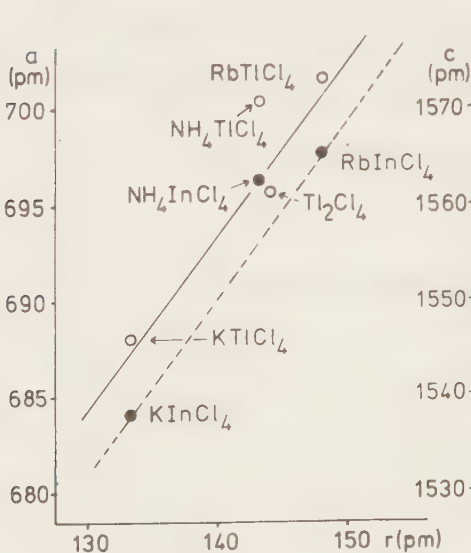


Abb. 4.4. Zusammenhang zwischen Ionenradien r_M und Gitterkonstante a

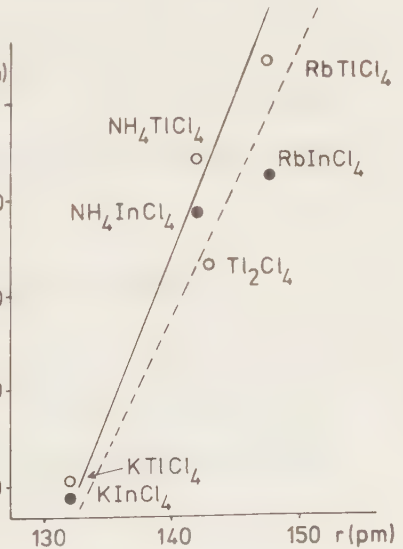


Abb. 4.5. Zusammenhang zwischen Ionenradien r_M und Gitterkonstante c

Die Erklärung könnte bei den auf Seite 69 gegebenen Zusammenhängen zwischen den Abständen $d(\text{Tl(III)}-\text{Cl})$ und $d(\text{A}-\text{Cl})$ und den Gitterkonstanten zu suchen sein. Wenn man davon ausgeht, daß in den MTlCl_4 - Verbindungen die Chlorpositionen ziemlich konstant bleiben, so ist der Beitrag der a - Gitterkonstante in der Gleichung (II) zum Betrag des Bindungsabstandes sehr gering. Somit wird der Abstand $d_1(\text{A}-\text{X})$ durch die Gitterkonstante c , der Abstand $d_2(\text{A}-\text{X})$ durch a bestimmt. Zwangsläufig müssen sich nun, soll die Verzerrung der achtfachen Koordination am M^+ - Ion möglichst klein gehalten werden die Gitterkonstanten bei Volumenänderung durch Einbau unterschiedlich großer M^+ - Ionen unterschiedlich stark ändern.

Da sich im Tl_2Cl_4 und im NH_4TlCl_4 bei praktisch gleichen Ionenradien von Tl^+ und NH_4^+ die Gitterkonstanten gerade gegenläufig ändern, erschien es interessant, die genauen Chlor- und Wasserstoffpositionen im NH_4TlCl_4 durch eine vollständige Röntgenstrukturanalyse aufzuklären (siehe Abschnitt III.5.1.).

4.3. Ramanspektren der Tetrachlorothallate(III)

Von den im Scheelittyp kristallisierenden ternären Molybdaten und Wolframaten, zum Beispiel CaMoO_4 wurden von verschiedenen Autoren Schwingungsspektren aufgenommen und diskutiert (88-98).

Da beim Tl_2Cl_4 die Positionen von Cs und Mo durch Tl(I) und Tl(III) besetzt sind und auch die Parameter der Chloratome erst in der dritten Stelle von denen der Sauerstoffe im Scheelit differieren, wurde von RINK und BREITINGER ⁹⁾ eine Zuordnung der FIR- und Ramanspektren des Tl_2Cl_4 in Analogie zum CaMoO_4 vorgenommen.

Die Darstellung weiterer Vertreter der im Scheelittyp kristallisierenden Tetrachlorothallate bot die Möglichkeit, den experimentellen Datensatz zu erweitern und direkt den Einfluß der Kationen K^+ , NH_4^+ und Rb^+ auf die Frequenzen der Schwingungen des TlCl_4 - Tetraeders abzuschätzen.

Die Ergebnisse der ramanspektrometrischen Untersuchungen am KTlCl_4 , NH_4TlCl_4 und am RbTlCl_4 sowie die Werte von Tl_2Cl_4 und die versuchsweise Zuordnung in Analogie zu der Arbeit von TARTE ⁹⁸⁾ sind in der Tabelle 4.6. angegeben. Die Abbildung 4.6. zeigt die Ramanspektren der MTlCl_4 - Verbindungen.

Tabelle 4.6. Ramanspektren der MTlCl_4 - Verbindungen (in cm^{-1}).
Folgende Abkürzungen werden verwendet: st = stark,
m = mittel, s = schwach, sh = Schulter.

KTlCl_4	NH_4TlCl_4	RbTlCl_4	Tl_2Cl_4	Zuordnung
300 st	300 st	302 st	297 st	$A_g (\nu_1)$
-	289 s	286 s	284 s	$B_g (\nu_3)$
-	-	-	274 sh	$E_g (\nu_3)$
131 m	116 s	120 m	118 m	$B_g, E_g (\nu_4)$
96 m	96 m	97 m	97 m	$A_g + B_g (\nu_2)$

Fortsetzung Tabelle 4.6.

KTlCl_4	NH_4TlCl_4	RbTlCl_4	Tl_2Cl_4	Zuordnung
69 m	62 m	56 m	71 sh	Rotationen und Translationen
35 m	31 m	41 s	62 sh	
		26 m	50 sh	
			26 m	

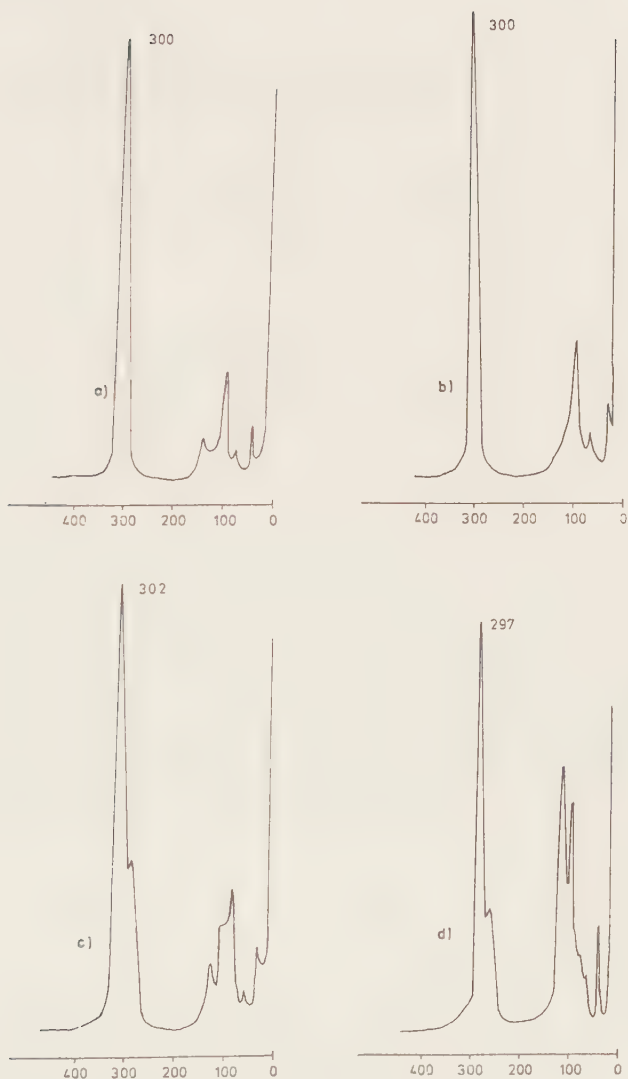


Abb. 4.6. Ramanspektren von KTiCl_4 (a), NH_4TiCl_4 (b),
 RbTiCl_4 (c) und Tl_2Cl_4 (d) (in cm^{-1})

5. Strukturuntersuchungen an Chlorothallaten(III)

5.1. Röntgenstrukturanalyse des NH_4TlCl_4

5.1.1. Allgemeine Vorbemerkungen

Wie bereits im Abschnitt 4.2. ausgeführt wurde, weichen die Lageparameter der Anionen von im Scheelittyp kristallisierenden Verbindungen so wenig voneinander ab, daß es wenig lohnend erschien, für jeden neuen Vertreter der Chlorscheelite eine zeitraubende vollständige Strukturbestimmung vorzunehmen.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Unterschiede zwischen den einzelnen Vertretern des Strukturtyps besonders bei der Koordination des großen Kations zutage treten, da durch Veränderung des c/a - Verhältnisses oder durch die eine Drehung der BX_4 - Tetraeder bewirkende Vergrößerung der Differenz der Parameter x und y die achtfache Koordination in dem Bisdisphenoid beeinflusst wird.

Beim Vergleich der Gitterkonstanten der Chlorscheelite fällt bei der Ammoniumverbindung die große a - Gitterkonstante auf. Es liegt nahe, diesen Effekt auf zusätzliche Bindungen durch $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ - Brücken zurückzuführen. Die Ermittlung der Lagen der Protonen beim NH_4TlCl_4 erschien wenig aussichtsreich, jedoch sollte die Kenntnis der genauen Halogenlagen schon weiterführende Überlegungen ermöglichen.

5.1.2. Intensitätsmessung und Verfeinerung der Struktur-
parameter mit einem Satz unabhängiger Daten

Die Kristalldaten von NH_4TlCl_4 wurden schon im Abschnitt 4.1. auf Seite 66 zusammengestellt. An einer Einkristallkugel mit einem Radius von 0.12 mm wurden in vier Oktanten insgesamt 1307 Reflexe vermessen. Nach einer Absorptionskorrektur (Massenschwächungskoeffizient $\frac{\mu}{s} = 223.0$; $\mu \cdot R = 2.68$) konnte nach Aussonderung der symmetrieverbotenen Reflexe durch Mittelung über die symmetrieäquivalenten Reflexe ein unabhängiger Datensatz mit 268 Reflexen erzeugt werden.

Wegen der Isotypiebeziehung zum Tl_2Cl_4 konnten die Ortsparameter der auf $\bar{4}$ liegenden Tl - und N - Atome, sowie die des auf der allgemeinen Lage 16f liegenden Chlor übernommen und in eine LEAST-SQUARES-Rechnung eingegeben werden. Nach drei isotropen Verfeinerungszyklen trat Konvergenz bei $R = 0.062$ ein. Durch die Freigabe der anisotropen Temperaturfaktoren ergab sich nach sechs Zyklen ein R - Wert von 0.043. Die Tabellen 5.1. und 5.2. geben die Ortsparameter bei isotroper und anisotroper Verfeinerung sowie die Matrixelemente B_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren an.

Tabelle 5.1. Ortsparameter von NH_4TlCl_4 mit Standardabweichungen
in Einheiten der letzten Stelle

		isotrop	anisotrop
Tl (4a)	x	0	0
	y	0.25	0.25
	z	0.125	0.125
	B	1.933 (30)	
N (4b)	x	0	0
	y	0.25	0.25
	z	0.625	0.625
	B	2.047 (618)	
Cl (16f)	x	0.3444 (8)	0.3455 (5)
	y	0.4924 (8)	0.4916 (6)
	z	0.2889 (3)	0.2892 (2)
	B	2.934 (97)	

Tabelle 5.2. Anisotrope Temperaturfaktoren von NH_4TlCl_4
(alle Werte $\times 10^5$, Standardabweichungen in
Einheiten der letzten Stelle)

	B_{11}	B_{12}	B_{13}	B_{22}	B_{23}	B_{33}
Tl	986 (29)	0	0	986 (29)	0	228 (5)
N	2482 (1220)	0	0	2482 (1220)	0	344 (165)
Cl	1512 (69)	746 (57)	61 (23)	1864 (76)	345 (24)	310 (15)

Das hervorragende Konvergenzverhalten ließ den Versuch aussichtsreich erscheinen, die Positionen der Wasserstoffatome aus einer anisotropen DIFFERENZEN-FOURIER-Synthese zu ermitteln. Tatsächlich wurden an chemisch sinnvollen Positionen Maxima erzeugt, die allerdings wie zu erwarten stark verbreitert waren, so daß nur die ungefähre Lage der Wasserstoffatome ermittelt werden konnte.

Die mit Hilfe des bekannten N-H - Abstandes und des Tetraederwinkels berechneten idealen Positionen der Wasserstoffatome liegen innerhalb der Bereiche der Maxima bei:

$$x = 0.385 \quad y = 0.720 \quad z = 0.085 \quad (16f)$$

Auf eine noch genauere Lokalisierung durch erneute LEAST-SQUARES-Rechnungen wurde verzichtet, da hierzu doch ein erhöhter experimenteller Aufwand bei der Erstellung des Datensatzes nötig gewesen wäre.

5.1.3. Strukturbeschreibung und -diskussion

Durch die Strukturanalyse konnte die Scheelitstruktur des NH_4TlCl_4 und somit die Isotypie zum Tl_2Cl_4 bewiesen werden. Eine Projektion der Elementarzelle längs $[001]$, aus der die Nachbarschaftsverhältnisse der TlCl_4 - und NH_4 -Tetraeder zu erkennen sind, ist in der Abbildung 5.1. dargestellt.

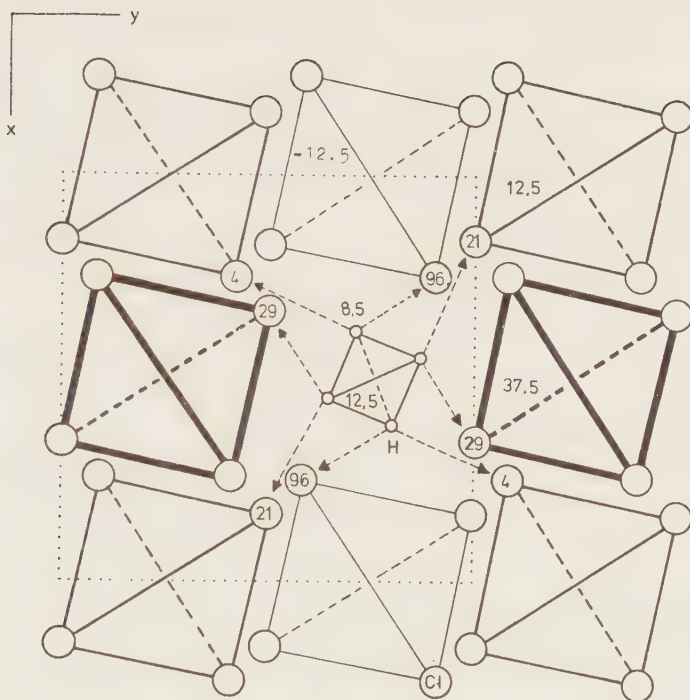


Abb 5.1. Elementarzellenprojektion auf die (010) - Ebene. Die Höhen sind in c/100 angegeben, die TiCl_4 - Tetraeder auf den Höhen 37.5 (starke Linien), 12.5 (mittlere Linien) und -12.5 (schwache Linien) sowie der NH_4 - Tetraeder sind ausgezogen, die N-H...Cl - Wechselwirkungen sind gestrichelt angegeben.

Die Parameter der Chloratome unterscheiden sich erst in der dritten Stelle von denen im CaWO_4 und im Tl_2Cl_4 , trotzdem ergeben sich aus den in der Tabelle 5.3. zusammengestellten wichtigsten Abständen und Winkeln einige interessante Unterschiede.

Tabelle 5.3. Abstände (in pm) und Winkel (in $^\circ$) in der Struktur des NH_4TlCl_4 . Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalen in Klammern.

TlCl_4 - Tetraeder	Tl-Cl - Abstand	: 240.2 (3)
	Cl-Tl-Cl - Winkel	: 107.95 (12)
	und	: 112.54 (13)
NCl_8 - Polyeder		
(TetraederI)	N-Cl - Abstand	: 330.3 (3)
	Cl-N-Cl - Winkel	: 126.65 (10)
	und	: 78.83 (8)
(TetraederII)	N-Cl - Abstand	: 328.8 (4)
	Cl-N-Cl - Winkel	: 132.13 (10)
	und	: 99.47 (9)
NH_4 - Tetraeder	N-H - Abstand	: 102
	N-H...Cl - Abstände	: 248
	und	: 251

- a) Der Abstand im Tl(III)-Cl - Tetraeder ist von 249 pm im Tl_2Cl_4 auf 240 pm, also um 4% verkürzt.
- b) Die Abstände in den beiden Tetraedern um das NH_4^+ dagegen sind geringfügig vergrößert und im Vergleich zum Tl_2Cl_4 weniger differenziert (329 pm und 330 pm gegenüber 327 und 329 pm).
- c) Die Protonen an den Spitzen des NH_4 - Tetraeders sind so orientiert, daß jeweils ein Chloratom aus den beiden Tetraedern des Bisdisphenoids benachbart ist. Die Abstände von 248 pm und 251 pm lassen auf schwache $\text{N-H} \cdots \text{Cl}$ - Wasserstoffbrücken schließen.

Die Veränderung der B-X - und A-X - Abstände in den $\text{A[BX}_4\text{]}$ - Scheeliten $\text{Tl[TlCl}_4\text{]}$ und $\text{NH}_4[\text{TlCl}_4]$ stehen im Einklang mit den im Abschnitt III.4.2. angestellten Überlegungen, daß der gegenüber Kationen mit Edelgasschale verstärkte polarisierende Einfluß des Tl^+ - Kations zu einer Schwächung der Tl(III)-Cl - und zu einer Verstärkung der Tl(I)-Cl - Bindung führen sollte.

Dieser Verstärkung der A-X - Bindung im $\text{Tl[TlCl}_4\text{]}$ entsprechen beim $\text{NH}_4[\text{TlCl}_4]$ die zusätzlichen Wasserstoffbrücken, so daß beide Verbindungen gegenüber dem KTlCl_4 und RbTlCl_4 eine Sonderstellung einnehmen. Durch Vergrößerung der a - Gitterkonstante bei der Ammoniumverbindung beziehungsweise eine Verkleinerung der c - Gitterkonstante beim Tl_2Cl_4 wird in beiden Fällen eine Äquilibrierung der A-X - Abstände erreicht. Für die Verbindungen mit den Edelgaskationen K^+ und Rb^+ ist somit mit weitaus stärker differenzierten Abständen zu rechnen.

5.2. Strukturuntersuchungen am $K_2TlCl_5 \cdot 2H_2O$

5.2.1. Kristalldaten und Präparation der Einkristalle

Für die Einkristallaufnahmen wurde ein Kristall von etwa 0.3 mm Kantenlänge, der mit einem schnellhärtenden, lösungsmittelfreien Zweikomponentenharz auf die Spitze eines Quarzfadens geklebt wurde, um $[010]$ gedreht. Aus einem vollständigen Satz von Einkristallaufnahmen konnte ein monoklines Gitter mit den Auslöschungen

$$h0l \quad : \quad h = 2n$$

$$0k0 \quad : \quad k = 2n$$

erhalten werden, die charakteristisch für die Raumgruppe $P2_1/a$ sind. Die, neben den allgemeinen Bedingungen gefundene Auslöschung für alle "starken Reflexe",

$$hkl \quad : \quad h + k = 2n$$

tritt auf, wenn die Thalliumatome durch Besetzung der Inversionszentren, der Gleitspiegelebene oder der Position $y = 0$ ein C-zentriertes Gitter aufbauen.

Gitterkonstanten	: $a = 840.4 \pm 0.2 \text{ pm}$ $b = 1195.9 \pm 0.3 \text{ pm}$ $c = 1092.3 \pm 0.2 \text{ pm}$ $\beta = 101.21 \pm 0.01^\circ$
Volumen	: $V = 1097.5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Raumgruppe	: $P2_1/a-C_{2h}^5$ (Nr. 14)
Formelgewicht	: $M = 495.9$
Zahl der Formeleinheiten	: $Z = 4$
Dichten	: $d_{x\theta} = 3.04 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ $d_{pyk} = 2.97 \text{ (g/cm}^3\text{)}$

Die Einkristalle für die Intensitätsmessungen am Diffraktometer wurden, wie schon im Abschnitt III.1.5. beschrieben, mit der Methode der isothermen Verdunstungskristallisation bei Raumtemperatur gezüchtet. So fielen beim langsamen Eindampfen einer Lösung von 0.5 Mol $TlCl_3/l$ und 0.08 Mol KCl/l über einen Zeitraum von drei Tagen auf etwa ein Fünftel des Ausgangsvolumens Kristalle in Form monokliner Prismen bis zu einer Kantenlänge von $0.8 \times 0.5 \times 0.4 \text{ mm}$ an.

Um schon vor dem Rundschleifen der Kugelform möglichst nahe zu kommen, wurden einige Kristalle unter dem Mikroskop würfelförmig zugeschnitten. Die so präparierten Kristalle konnten anschließend in einer Kugelmühle mit strömenden Stickstoff rundgeschliffen

werden. Für die Messung wurde eine Kugel mit dem Radius 0.14 mm ausgesucht; die nach dem Waschen unter wasserfreiem Benzol mit dem Zweikomponentenharz unorientiert auf die Spitze eines Quarzfadens geklebt und zusätzlich, um Zersetzungsprozesse durch Feuchtigkeit zu vermeiden mit Klebstoff umhüllt wurde.

5.2.2. Intensitätsmessung und Herstellung eines Satzes unabhängiger Daten.

Die Bedingungen für die Messung an insgesamt 7650 Reflexintensitäten sind in Abschnitt IV.6.3. angegeben. Der lineare Massenschwächungskoeffizient für die Absorptionskorrektur wurde nach den "TABLES FOR X-RAY-CRYSTALLOGRAPHY"¹⁰⁵⁾ zu $\mu_s^A = 168.7$ berechnet ($\mu \cdot R = 2.4$). Da jeder Reflex wegen Symmetrieäquivalenz durchschnittlich viermal gemessen worden war, konnte durch Mittelung ein Datensatz erzeugt werden, der 1693 unabhängige Reflexe enthielt.

5.2.3. Modellfindung und Strukturverfeinerung.

Die Struktur der Verbindung wurde aus der PATTERSON-Funktion abgeleitet. Die Auswertung der Maxima ergab für das Schweratom ein Modell mit

Tl auf 4e 0.05 ; 0 ; 0.2

Der spezielle y - Parameter von 0 erzeugt in Verbindung mit der Gleitspiegelebene a ein C-zentriertes Gitter der Thalliumatome und damit werden alle hkl mit $h + k = 2n$ zu Null berechnet. Auch in einer anschließenden LEAST-SQUARES-Verfeinerung wurde der y - Parameter nur sehr wenig von 0 verschoben ($y = 0.009$), ein R - Wert von 0.26 nach 5 isotropen Zyklen zeigte jedoch die Richtigkeit des Schweratommodells an.

Um eine Verfälschung der FOURIER-Synthese durch die hohe Anzahl von hkl - Reflexen mit unbestimmten Vorzeichen zu vermeiden, wurden für die Berechnung nur die durch das Thallium bestimmter Reflexe mit $h + k = 2n$ herangezogen. Die Auswertung der Synthese unter Berücksichtigung der bekannten $Tl-Cl$ - Abstände ergab zwei Modelle, die symmetrisch zu einer Spiegelebene durch 000 normal zur b - Achse waren. Da beide Modelle gleichsinnig sind, wurde das mit der positiven Verschiebung der Thalliumatome aus der Spiegelebene zur weiteren Verfeinerung ausgewählt.

Die Koordinaten der aus der FOURIER-Synthese entnommenen Positionen von fünf Chlor-, zwei Kaliumatomen und einem Wassermolekül sowie die Thalliumkoordinaten konnten in einer LEAST-SQUARES-Rechnung mit vier isotropen Zyklen bis zu einem R - Wert von 0.096 verfeinert werden. Aus einer anschließenden DIFFERENZENFOURIER-Synthese konnten die Koordinaten des noch fehlenden zweiten Wassermoleküls ermittelt werden. In der folgenden LEAST-SQUARES-Verfeinerung trat nach vier isotropen Zyklen Konvergenz bei $R = 0.087$ und darauf bei vier anisotropen Verfeinerungszyklen bei $R = 0.058$ ein.

Im letzten Zyklus traten nur noch bei 10 der insgesamt 72 Thallium-, Chlor- und Kaliumparameter Verschiebungen auf, die jeweils nur 10^{-6} der Gitterkonstante beziehungsweise des B_{ij} - Wertes betragen. Bei den Wassermolekülen betrug die Verschiebung im letzten Zyklus bis zu 3×10^{-6} der jeweiligen Gitterkonstante und 2×10^{-5} des Temperaturfaktors B_{ij} . Insgesamt war die Koordinatenverschiebung im letzten Zyklus kleiner als 10^{-2} der Standardabweichung. Die Tabelle 5.4. enthält die endgültigen Ortsparameter bei isotroper und anisotroper Verfeinerung. Tabelle 5.5. gibt die Matrixelemente B_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren an.

Tabelle 5.4. Ortsparameter und isotrope Temperaturfaktoren von $K_2TiCl_5 \cdot 2H_2O$ mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle.

Atom	Koordinaten	isotrop	anisotrop
Tl	x	0.05289 (8)	0.05291 (5)
	y	0.99812 (9)	0.99811 (5)
	z	0.19810 (6)	0.19804 (3)
	B	2.264 (21)	
Cl ₁	x	0.3139 (6)	0.3134 (3)
	y	0.4354 (4)	0.4354 (2)
	z	0.9967 (4)	0.9965 (2)
	B	2.304 (86)	

Fortsetzung Tabelle 5.4.

Atom	Koordinaten	isotrop	anisotrop
Cl ₂	x	0.3805 (6)	0.3807 (3)
	y	0.4348 (5)	0.4351 (2)
	z	0.3510 (4)	0.3509 (2)
	B	2.652 (95)	
Cl ₃	x	0.8044 (7)	0.8043 (4)
	y	0.5549 (5)	0.5548 (3)
	z	0.3584 (5)	0.3585 (3)
	B	3.003 (98)	
Cl ₄	x	0.4299 (7)	0.4285 (4)
	y	0.6906 (4)	0.6904 (2)
	z	0.1935 (5)	0.1933 (3)
	B	2.807 (96)	
Cl ₅	x	0.6677 (6)	0.6685 (3)
	y	0.3100 (4)	0.3096 (2)
	z	0.1856 (4)	0.1858 (2)
	B	2.379 (88)	
K ₁	x	0.0011 (7)	0.0007 (4)
	y	0.3131 (5)	0.3129 (2)
	z	0.4060 (5)	0.4060 (3)
	B	3.82 (11)	

Fortsetzung Tabelle 5.4.

Atom	Koordinaten	isotrop	anisotrop
K ₂	x	0.0822 (6)	0.0823 (3)
	y	0.6615 (4)	0.6616 (2)
	z	0.0037 (4)	0.0035 (2)
	B	2.898 (88)	
H ₂ O ¹	x	0.0447 (16)	0.0452 (9)
	y	0.4938 (16)	0.4942 (9)
	z	0.1757 (12)	0.1767 (8)
	B	9.07 (33)	
H ₂ O ²	x	0.2458 (18)	0.2466 (12)
	y	0.6811 (12)	0.6813 (7)
	z	0.4564 (12)	0.4562 (7)
	B		

Tabelle 5.5. Anisotrope Temperaturfaktoren von K₂TlCl₅ · 2H₂O
mit Standardabweichungen (alle Werte x 10⁵)

Atom	B ₁₁	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₂	B ₂₃	B ₃₃
Tl	972	-99	167	291	0	533
	(6)	(5)	(3)	(3)	(4)	(3)
Cl ₁	767	-23	105	338	0	565
	(40)	(23)	(24)	(20)	(18)	(21)

Fortsetzung Tabelle 5.5.

Atom	B_{11}	B_{12}	B_{13}	B_{22}	B_{23}	B_{33}
Cl_2	1075 (45)	17 (25)	233 (27)	367 (20)	71 (19)	654 (25)
Cl_3	1127 (47)	-87 (27)	84 (27)	468 (20)	-106 (20)	657 (25)
Cl_4	1302 (50)	218 (25)	375 (30)	280 (18)	31 (19)	809 (26)
Cl_5	983 (44)	120 (22)	82 (25)	232 (17)	-16 (16)	639 (22)
K_1	1339 (50)	84 (26)	66 (31)	527 (22)	-186 (21)	1012 (28)
K_2	1124 (41)	102 (24)	197 (25)	444 (18)	-5 (17)	725 (23)
H_2O^1	2921 (154)	57 (102)	592 (101)	1427 (81)	66 (84)	2142 (103)
H_2O^2	3898 (201)	-176 (111)	531 (124)	1411 (84)	-55 (78)	1877 (102)

5.2.4. Strukturbeschreibung und -diskussion

Trotz der vergleichbaren Zusammensetzung besitzt $K_2TlCl_5 \cdot 2H_2O$ nicht einen entsprechenden Aufbau wie die Verbindungen $M_2TlCl_5 \cdot H_2O$ ($M = Cs^{19}, Rb^8, NH_4$), bei denen eine Position im Koordinationsoktaeder um das $Tl(III)$ durch ein Wassermolekül besetzt ist. Aus der in der Abbildung 5.2. gezeigten Projektion der Struktur längs $[010]$ und den, aus den Abbildungen 5.3. und 5.4. und der Tabelle 5.6. ersichtlichen Abständen und Winkeln ist vielmehr zu erkennen, daß isolierte Tl_2Cl_{10} - Baugruppen gebildet werden, in denen das $Tl(III)$ oktaedrisch koordiniert ist. Vier der Koordinationsstellen werden durch die Chloratome auf den Lagen Cl_2 bis Cl_5 besetzt. Die Atome der Lage Cl_1 wirken verbrückend, da sie jeweils zwei $Tl(III)$ koordinieren.

Die Verbrückung führt, in Analogie zu den bei Pentachloriden der Übergangsmetalle gefundenen Strukturen (z.B. $MoCl_5 = [Cl_4MoCl_2]_2^{106}$) und einigen Aquokomplexen (z.B. $Al(OH)SO_4 \cdot 5H_2O = [(H_2O)_4Al(OH)_2Al(H_2O)_4](SO_4)_2 \cdot 2H_2O^{107}$) zu einem Doppeloktaeder, und nicht in der bei Fluorokomplexen weit verbreiteten Weise zur Bildung unendlicher Ketten (z.B. $AlF_5^{2-} = \infty [AlF_4F_2]_2^{2-}$).

Die Lagesymmetrie der Tl_2Cl_{10} - Baugruppe ist $\bar{1}-C_1$ und damit gegenüber der für ideale M_2X_{10} - Doppeloktaeder möglichen Punktgruppe $mmm-D_{2h}$ erniedrigt. Dabei sind sowohl die Bindungen der terminalen Chloratome als auch die innerhalb der Brücken auffallend differenziert.

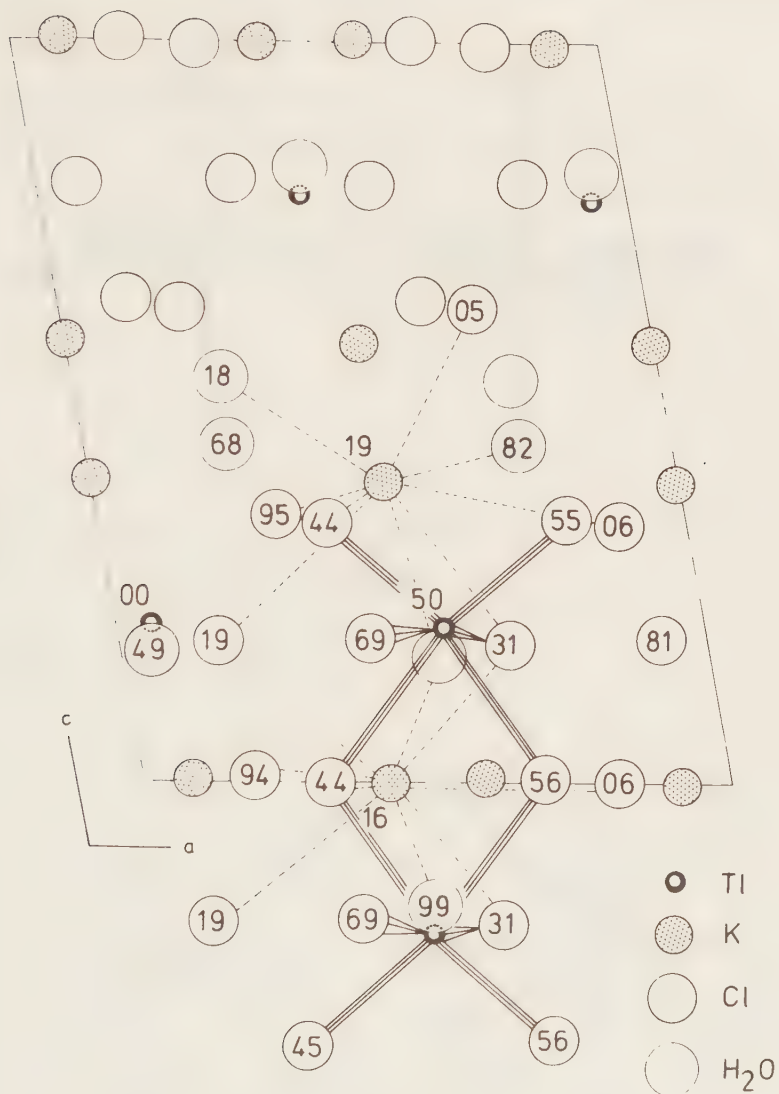


Abb. 5.2. Projektion des Elementarzelleninhaltes auf die ac -Ebene, die Höhen sind in $b/100$ angegeben

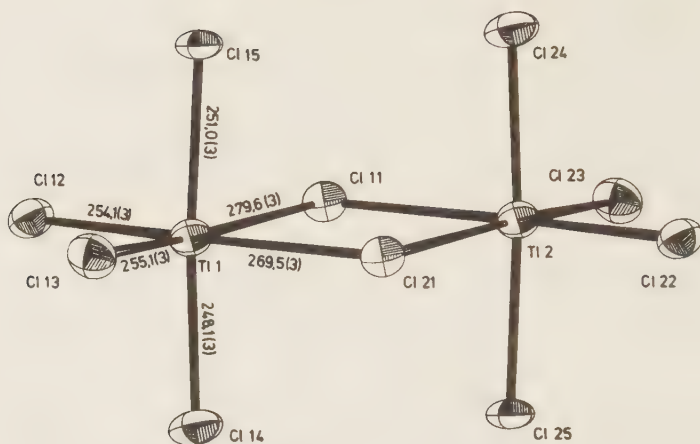


Abb. 5.3. Tl_2Cl_{10} - Baueinheit mit Abständen (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle, bei der Nummerierung der Atome bedeutet die zweite Zahl die Lage, die erste Zahl die Symmetrieeoperation)

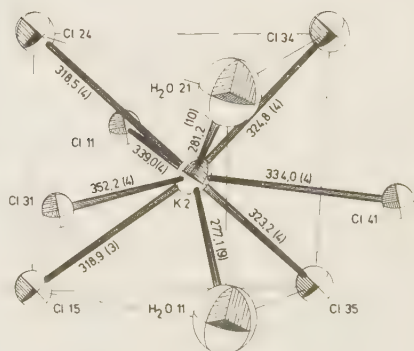
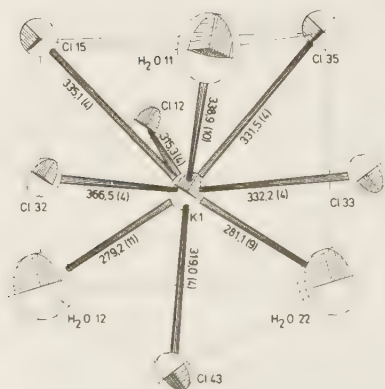


Abb. 5.4. Koordination der Kaliumatome mit Abständen (in pm)

Tabelle 5.6. Bindungswinkel im $\text{Tl}_2\text{Cl}_{10}$ - Doppeloktaeder und einige kürzeste Abstände in der Struktur $\text{K}_2\text{TlCl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle).

Winkel			
Cl_{11}	-	Tl_1	Cl_{21} 78.73 (8)
Cl_{11}	-	Tl_1	Cl_{12} 90.77 (8)
Cl_{12}	-	Tl_1	Cl_{13} 97.23 (9)
Cl_{13}	-	Tl_1	Cl_{21} 93.25 (8)
Cl_{11}	-	Tl_1	Cl_{14} 90.32 (9)
Cl_{11}	-	Tl_1	Cl_{15} 85.68 (8)
Cl_{12}	-	Tl_1	Cl_{14} 90.47 (10)
Cl_{12}	-	Tl_1	Cl_{15} 95.19 (4)
Cl_{13}	-	Tl_1	Cl_{14} 94.50 (9)
Cl_{13}	-	Tl_1	Cl_{15} 89.22 (9)
Cl_{21}	-	Tl_1	Cl_{14} 88.20 (3)
Cl_{21}	-	Tl_1	Cl_{15} 89.75 (9)
Kürzeste Abstände			
Tl-Tl	424.5	K-K	410.1 (4)
Tl-K	446.2 (3)	Cl-Cl	355.4 (4)

Als Vergleichswerte für die Diskussion der Tl(III)-Cl - Bindungen können in erster Linie die Abstände $d(\text{Tl(III)-Cl})$ aus den Strukturen des $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{TlCl}_6]^{18)}$, der $\text{TlCl}_5(\text{OH}_2)$ - Baugruppen beim $\text{Cs}_2\text{TlCl}_5(\text{OH}_2)^{19)}$ und $\text{Rb}_2\text{TlCl}_5(\text{OH}_2)^{8)}$ und aus den TlCl_6 - Baugruppen des im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ herangezogen werden, da hier überall terminale Stellung der Cl - Liganden vorliegt. Für die Diskussion der verbrückenden Chloratome bietet sich ein Vergleich mit den beim $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9^{33)}$ ermittelten Abständen an (siehe Tabelle 5.7.).

Tabelle 5.7. Tl(III)-Cl - Abstände bei oktaedrischer Koordination am Tl(III).

Verbindung	Bereich $d(\text{Tl(III)-Cl})$	Mittelwert
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{TlCl}_6]$	248	248
$\text{Rb}_2\text{TlCl}_5(\text{OH}_2)$	248 - 250	249.5
$(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$	250 - 268	257
	255 - 258	257
$\text{Cs}_2\text{TlCl}_5(\text{OH}_2)$	251 - 255	253
$\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9$	254 (terminal)	254
	266 (Brücken)	266
$\text{K}_2\text{TlCl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	248 - 255 (terminal)	252
	269 , 280 (Brücken)	274.5

Die Bindungsabstände zu den Chloratomen an den Spitzen des Doppeloctaeders, also aus der Sicht der isolierten TlCl_6 - Oктаeder in cis - Stellung zu den Cl - Brücken, sind kurz und kommen den erwartenden Werten nahe (siehe Abbildung 5.3.). Die in trans - Positionen befindlichen Chloratome sind deutlich schwächer gebunden, wahrscheinlich weil zusätzliche Wechselwirkungen mit Wassermolekülen eingegangen werden.

Die Abstände zu den verbrückenden Chloratomen sind ebenfalls stark differenziert. Während ein Abstand noch den in der Struktur des dreifach über eine Oктаederfläche verbrückten $\text{Tl}_2\text{Cl}_9^{3-}$ - Anion entspricht, ist das andere Cl - Atom schon soweit entfernt, daß es nur noch wenig zur Koordination beiträgt und damit ein Übergang zur fünffachen Koordination am Tl(III) sichtbar wird.

Eine eingehende Diskussion muß weiterhin die Nachbarschaftsverhältnisse der Chloratome zu den Kaliumatomen und den Wassermolekülen berücksichtigen, die aus der Tabelle 5.8. erkennbar werden.

Tabelle 5.8. Nachbarschaftsverhältnisse im $K_2TiCl_5 \cdot 2H_2O$
(bis maximal 400 pm)

	K_1	K_2	Tl	H_2O^1	H_2O^2
Cl_1		339,352 334	280,269	334,334	
Cl_2	315,366		254	316	343,369 395
Cl_3	332,319		255	318	340,355 396
Cl_4		318,325	248	391,396	351,385
Cl_5	335,331	319,323	251	377,387	384
H_2O^1	339	281,277		379	390
H_2O^2	283,279			390	

Die beiden Kaliumatome sind jeweils neunfach in Form von trigonalen Prismen, wobei zusätzlich drei Atome außerhalb der Mittelpunkte der drei senkrechten Flächen liegen, koordiniert (siehe Abbildung 5.4.). Beide Koordinationspolyeder sind einander sehr ähnlich, doch wird die Koordinationssphäre einmal von sieben Chloratomen und zwei Wassermolekülen, im anderen Fall von sechs Chlor

und 3 Wasser gebildet. In beiden Polyedern liegt mit 367 pm und 352 pm jeweils ein K-Cl - Abstand weit über dem Mittel von 327 pm und 326 pm der übrigen. Während die Aufweitung von $d(K-Cl)$ um 10 pm gegenüber den Abständen im KCl ($d(K-Cl) = 315$ pm) mit einer Aufweitung der Koordination erklärt werden kann, ist anzunehmen, daß diese beiden Chloratome wenig zur Koordination beitragen. Da der nächste K-Cl - Abstand jedoch oberhalb 440 pm liegt, sollten nach dem "Prinzip der größten Lücke" ¹⁰⁸⁾ diese Chloratome bei der Festlegung der Koordinationszahl nicht unberücksichtigt bleiben.

Die $[Tl_2Cl_{10}]^{4-}$ - Doppeloktaeder sind in Schichten parallel zu (010) angeordnet. Die Normale der gemeinsamen Basisfläche ist gegenüber (010) um 24° geneigt. Diese Neigung ist innerhalb einer Schicht gleichsinnig - in benachbarten Schichten gegenläufig (siehe Abbildung 5.5.).

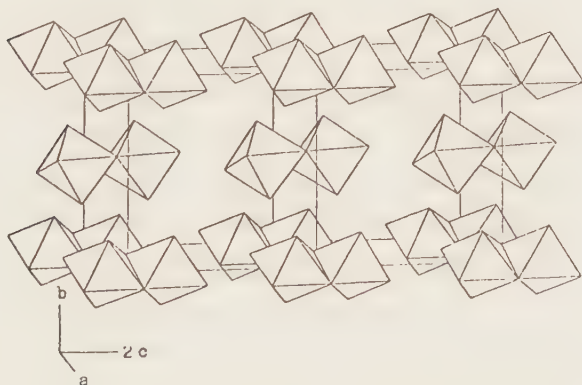


Abb. 5.5. Anordnung der Tl_2Cl_{10} - Doppeloktaeder in der Elementarzelle

Eine informative Beschreibung der Struktur ist vom Standpunkt dichter Packungen möglich. Im $K_2TlCl_5 \cdot 2H_2O$ liegen danach in der Elementarzelle parallel zur (001) - Ebene fünf Schichten vor, von denen drei unterschiedlich besetzt sind. Die Zusammensetzung der Schichten in Verbindung mit der Stöchiometrie läßt sich wie folgt beschreiben (siehe Tabelle 5.9.).

Tabelle 5.9. Besetzung der Schichten im $K_2TlCl_5 \cdot 2H_2O$.

Höhe	0	$\frac{1}{5}c \sin \beta$	$\frac{2}{5}c \sin \beta$	$\frac{3}{5}c \sin \beta$	$\frac{4}{5}c \sin \beta$	Summe
Tl	-	2	-	-	2	4
Cl	$4xCl_1$	$2xCl_4$ $2xCl_5$	$2xCl_2$ $2xCl_3$	$2xCl_2$ $2xCl_3$	$2xCl_4$ $2xCl_5$	20
K	$4xK_2$	-	$2xK_1$	$2xK_1$	-	8
H ₂ O	-	$2xH_2O^1$	$2xH_2O^2$	$2xH_2O^2$	$2xH_2O^1$	8
Stöchiometrie						$K_2TlCl_5 \cdot 2H_2O$

Der Abstand zwischen den Schichten ist gering - er beträgt ziemlich genau $\frac{1}{5}c \sin \beta$ (212 pm) - da eine gestaffelte Anordnung der Kationen, Anionen und Wassermoleküle vorliegt. Die Abbildung 5.6. zeigt den Aufbau der einzelnen Schichten. In der Höhe $z = 0$ bilden die Kalium der Position (2) ein Sechsecknetz, dessen Maschen jeweils von der an den Chloratomen der Lage (1) gebildeten gemeinsamen Kante des Doppeloktaeders zentriert werden.

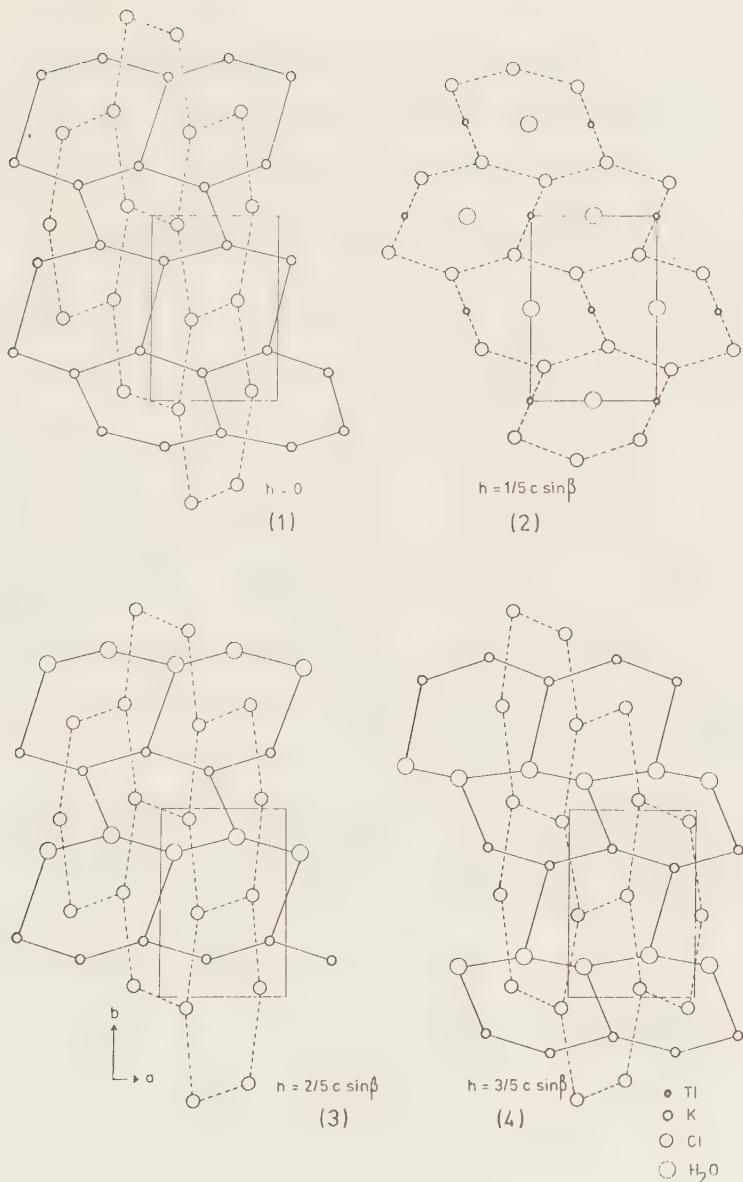


Abb. 5.6. Aufbau der Schichten im $K_2TlCl_5 \cdot 2H_2O$ (Projektion auf die ab - Ebene)

In der darauffolgenden Schicht (2) liegt eine, aus den beiden Chloratomen der Lagen (4) und (5) und den Wassermolekülen (1) aufgebaute dichteste Packung vor, wobei zwei gegenüberliegende Kanten eines jeden Sechseckes durch je ein Thallium besetzt sind. Diese Kante bildet die Verbindungslinie der zu den Chlorbrücken cis - ständigen Spitzen des Oktaeders. Interessant hierbei ist, daß die Abmessungen und Verzerrungen der Sechseckwaben fast identisch mit jenen der von den Kalium in der Schicht bei $z = 0$ gebildeten sind.

In den gleichartig aufgebauten Schichten (3) und (4), die über die Inversionszentren bei $c/2$ ineinander überführt werden, bilden die Kaliumatome der Lage (1) und die Wassermoleküle der Lage (2) gemeinsam ein Sechsecknetz, das durch die aus den Chloratomen der Lagen (2) und (3) gebildeten terminalen Kanten der Doppeloktaeder zentriert wird. Dabei gehen die Schichten durch Vertauschen der Positionen der Kaliumatome und der Wassermoleküle unter gleichzeitiger Translation von $a/2$ ineinander über.

Die nächste, nicht mehr in der Abbildung 5.6. gezeigte Schicht ist wiederum identisch mit der Schicht (1), aus der sie durch Anwendung der Inversionszentren bei $c/2$ hervorgeht.

Beim $K_2TiCl_5 \cdot 2H_2O$ bricht somit die Reihe der in der Raumgruppe $Pnma$ kristallisierenden $A_2BX_5(OH_2)$ - Verbindungen ab. Die Gitterabmessungen des in der vorliegenden Arbeit dargestellten $(NH_4)_2TiCl_5 \cdot H_2O$ und einiger weiterer Vertreter dieses weit verbreiteten Strukturtyps sind im folgenden zusammengefaßt:

Verbindung	Gitterabmessungen (pm)		
	a	b	c
$K_2FeCl_5 \cdot H_2O$ ³⁷⁾	1375	992	693
$(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$ ³⁸⁾	1378	985	709
$(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$ ¹³⁾	1407	1017	716
$Cs_2TiCl_5 \cdot H_2O$ ¹⁹⁾	1439	1063	739
$Rb_2TiCl_5 \cdot H_2O$ ⁸⁾	1407.5	1039.7	723.3
$(NH_4)_2TiCl_5 \cdot H_2O$	1393.8	1010.0	716.1

Der Grund für die Tatsache, daß das $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$ in diesem Strukturtyp auftritt, während im $K_2TiCl_5 \cdot 2H_2O$ eine völlig anders aufgebaute Struktur vorliegt, muß im Strukturprinzip dieser Penta-chloroaquokomplexe zu suchen sein.

Dieser Strukturtyp läßt sich durch die folgenden Beziehungen der Gitterabmessungen vom K_2PtCl_6 - Typ ableiten:

$$a' = a \cdot \sqrt{2}$$

$$a' = a + b$$

$$b' = a$$

$$b' = c$$

$$c' = 1/2 \cdot a \cdot \sqrt{2}$$

$$c' = 1/2 (-a + b)$$

Die perowskitanaloge Baueinheit im K_2PtCl_6 , in der die Kalium die Ecken eines von Platin zentrierten Würfels besetzen und die Seitenflächen von Chloratomen zentriert werden, bleibt auch in der $A_2BX_5(OH_2)$ - Struktur erhalten. Damit sind in der idealen Struktur die Abstände $d(B-X)$ und $d(A-X)$ über die Beziehung

$$2 \cdot d(B-X) = a$$

$$d(A-X) = a/2 \cdot \sqrt{2}$$

$$d(A-X) = d(B-X) \cdot \sqrt{2}$$

gekoppelt. Setzt man den für oktaedrische Koordination am $Tl(III)$ gefundenen Mittelwert $\bar{d}(Tl(III)-Cl) = 250$ pm ein, so resultiert ein Abstand $d(A-X) = 353$ pm, der ziemlich genau der Bindungslänge $d(Cs-Cl)$ im $CsCl$ entspricht und auch die Stabilität der Rubidium- und Ammoniumverbindung in diesem Strukturtyp erklärt, jedoch weit von dem für achtfache Koordination am Kalium ermittelten Wert $d(K-Cl) = 330$ pm und von dem durch die Röntgenstrukturanalyse am $K_2TlCl_5 \cdot 2H_2O$ gefundenen mittleren Abstand $\bar{d}(K-Cl) = 331$ pm bei neunfacher Koordination entfernt liegt.

Umgekehrt nimmt der Abstand $d(B-X)$ beim Einsetzen von $d(K-Cl) = 330$ pm einen Wert von 233 pm an, der für einen Abstand $d(Tl(III)-Cl)$

indiskutabel ist, den Abständen $d(\text{Pt(IV)}-\text{Cl})$ und $d(\text{Fe(III)}-\text{Cl})$ jedoch gut entspricht. Somit findet die Tatsache, daß das $(\text{NH}_4)_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und auch das $\text{K}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in diesem Strukturtyp kristallisieren, jedoch nicht das $\text{K}_2\text{TlCl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eine hinreichende Erklärung.

5.3. Strukturuntersuchungen am $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$

5.3.1. Elementarzelle und Raumgruppe

Aus Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen eines Kristalls mit den Kantenlängen $0.5 \times 0.3 \times 0.3$ mm, der mit Zaponlack auf die Spitze eines Quarzfadens geheftet worden war, konnten eine rhombische Zelle mit vorläufigen Gitterkonstanten entnommen werden, die mit 31 standardisierten Pulverreflexen verfeinert wurden. Eine Netzebenenstatistik ergab die Auslöschungsbedingungen

$$\begin{aligned} \text{hk0} & : h = 2n \\ \text{Ok1} & : k + l = 2n \end{aligned}$$

die charakteristisch für die zentrosymmetrische Raumgruppe Pnma und die azentrische Raumgruppe $\text{Pn}2_1\text{a}$ sind. Zusätzlich war eine Bedingung für alle hkl mit $h + l = 2n$ zu erkennen, die auftritt wenn die Thalliumatome Positionen besetzen, in denen sie ein B-zentriertes Gitter aufbauen.

Gitterkonstanten	: $a = 1241.7 \pm 1.5 \text{ pm}$
	: $b = 2503.6 \pm 3.8 \text{ pm}$
	: $c = 783.2 \pm 1.3 \text{ pm}$
Volumen	: $V = 2434.9 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Raumgruppen	: Pnma-D_{2h}^{16} (Nr. 62) oder $\text{Pn}2_1\text{a-C}_2^9$ (Nr. 33)
Formelgewicht	: $M = 469.9$
Zahl der Formeleinheiten	: $z = 8$
Dichten	: $d_{r\ddot{o}} = 2.56 \text{ g/cm}^3$ $d_{pyk} = 2.62 \text{ g/cm}^3$

5.3.2. Einkristalldarstellung und -präparation

Wie im Abschnitt III.1.2. beschrieben, wurden $(\text{NH}_4)_3\text{TiCl}_6$ - Einkristalle mit der Methode der isothermen Verdunstungskristallisation gewonnen. Um die für das Rundschleifen nötigen großen Einkristalle zu erhalten, wurde die Verdunstungszeit einer Lösung von 7.3 Mol $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{l}$ und 7.1 Mol TiCl_3/l auf 6 Tage verlängert. Auf diese Weise konnten Einkristalle bis zu einer Kantenlänge von $1.1 \times 0.7 \times 0.7 \text{ mm}$ gewonnen werden, die sorgfältig unter wasserfreiem Benzol gewaschen und unter dem Mikroskop unter Toluol würfelförmig zugeschnitten wurden. Obwohl etwa 20 auf diese Weise präparierten Kristalle in einer Kugelmühle mit strömenden Stickstoff geschliffen

wurden, konnte wegen der ausgeprägten Anisotropie der Härte und Spaltbarkeit der Kristalle keine vollkommen gleichmäßige Kugel erhalten werden.

Die geringsten Absorptionsprobleme waren von einem Kristall zu erwarten, der nahezu die Form eines Rotationsellipsoids mit den Halbmessern 0.30 mm ($\mu \cdot R = 2.17$) und 0.26 mm ($\mu \cdot R = 1.89$) besaß. Er wurde unter Benzol von Kristallsplittern gereinigt, anschließend mit Zaponlack auf die Spitze eines Quarzfadens geklebt und mit Klebstoff eingehüllt. Der Kristall wurde dabei so orientiert, daß der längste Halbmesser des Rotationsellipsoids parallel zur Achse des Quarzfadens lag, da sich auf diese Weise die Länge des Strahlendurchgangs und somit die Absorption beim Durchlaufen der vier Kreise am wenigsten änderte.

5.3.3. Messung der Reflexintensitäten und Erstellung eines Datensatzes.

Insgesamt wurden am Diffraktometer in den Oktanten hkl , $\bar{h}kl$, $h\bar{k}l$ und $hk\bar{l}$ 10631 Reflexe vermessen. Mit dem mittleren Wert $\mu \cdot R = 2.03$ wurde eine Absorptionskorrektur für kugelförmige Proben durchgeführt. Da jeweils vier Reflexe symmetrieäquivalent waren, konnte durch Mittelung ein Datensatz erzeugt werden, der 2216 unabhängige Reflexe umfaßte.

5.3.4. Modellfindung und Strukturverfeinerung

Da in der Elementarzelle 8 Thalliumatome vorhanden sind, war damit zu rechnen, daß sie die allgemeine Lage 8d besetzen. Allerdings deutete schon die spezielle Bedingung für alle starken Reflexe hkl mit $h + l = 2n$ auf die Besetzung vierzähliger Lagen auf den Inversionszentren (4a, 4b) beziehungsweise auf der Spiegelebene (4c) hin.

Das Auftreten von Tl-Tl - Vektoren mit $v = 0.25$ und $v = 0.50$ schloß eine Besetzung der allgemeinen Lage 8d genauso aus wie die doppelte Besetzung der Lage 4c auf der Spiegelebene und die Besetzung beider Inversionszentren (4a und 4b). Da nur Vektoren mit $w = 0.0$ und $w = 0.50$ auftraten und die Lage 4a parameterfrei ist, kam für den z - Parameter der auf der Spiegelebene liegenden Tl - Atome ebenfalls nur 0.0 und 0.50 in Frage. Somit resultierten 2 Modelle, die jedoch durch Verschiebung des Ursprungs um $0\frac{1}{2}0$ ineinander überführt werden können.

	Modell (1)			Modell (2)		
	x	y	z	x	y	z
Tl ₁ (4a)	0	0	0	0	0	0
Tl ₂ (4c)	34	25	0	16	25	50

Die spezielle Bedingung für Nichtauslöschung (hkl mit $h + l = 2n$) wird durch den speziellen z - Parameter hervorgerufen, der in Verbindung mit der Gleitspiegelebene a ein B - zentriertes Gitter erzeugt.

Das Modell wurde in einer LEAST-SQUARES-Verfeinerung, wobei die z - Koordinate zur Verschiebung freigegeben wurde, mit einem R - Wert von 0.30 als richtig bestätigt. Für die anschließende Fouriersynthese wurden aus den gleichen Gründen wie schon beim $K_2TlCl_5 \cdot 2H_2O$ beschrieben (siehe Seite 95) nur solche Reflexe herangezogen, deren Vorzeichen von Thallium bestimmt ist. Der dreidimensionalen Fouriersynthese konnten 13 Maxima entnommen werden, die Chlorlagen zuzuordnen waren. Die Anordnung entsprach zwei ineinandergestellten Modellen der Struktur, die über eine Spiegelebene normal zu $[001]$ ineinander überführt werden konnten.

Entscheidend für die Zuordnung zu einem der beiden Modelle ist das Herausrücken von Tl_2 aus seiner Lage in $z = 0.0$, je nachdem ob Tl_2 in positiver (Modell 1) oder in negativer Richtung (Modell 2) von $z = 0$ verschoben wird. Orientierende LEAST-SQUARES-Verfeinerungen bestätigten die Gleichwertigkeit der beiden Modelle.

Eine LEAST-SQUARES-Verfeinerung führte nach vier isotropen Verfeinerungszyklen zu einem R - Wert von 0.123. Die hieraus ermittelten neuen Thallium- und Chlorkoordinaten wurden in eine dreidimensionale DIFFERENZENFOURIER-Synthese eingegeben, in der auf dem sonst glatten Untergrund die Maxima der Ammoniumlagen klar hervortraten.

Mit den Koordinaten der Ammoniumionen, die dreifach die allgemeine Lage 8d besetzen, den Thallium- und Chlorkoordinaten wurden erneut LEAST-SQUARES-Verfeinerungen gerechnet. Nach 4 isotropen Zyklen trat Konvergenz bei einem R - Wert von 0.094 ein. Mit der Freigabe der anisotropen Temperaturfaktoren konvergierte der R - Wert nach 2 Zyklen bei 0.067. Die Standardabweichungen lagen bei 0.25 pm für Chlor und 0.9 pm für Ammonium. Die Koordinatenverschiebung lag deutlich unter dem Wert der Standardabweichung. Die Ortsparameter bei isotroper und anisotroper Verfeinerung sowie die anisotropen Temperaturfaktoren sind in den Tabellen 5.10 und 5.11. angegeben.

Tabelle 5.10. Ortsparameter und isotrope Temperaturfaktoren von $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	Lage	Koordinaten	isotrop	anisotrop
Tl ₁	(4a)	x	0	0
		y	0	0
		z	0	0
		B	2.044 (20)	
Tl ₂	(4c)	x	0.33114 (6)	0.33117 (4)
		y	0.25	0.25
		z	0.00615 (15)	0.00598 (10)
		B	2.032 (19)	

Fortsetzung Tabelle 5.10.

Atom	Lage	Koordinaten	isotrop	anisotrop
Cl ₁	(8d)	x	0.2753 (4)	0.2752 (2)
		y	0.3246 (2)	0.3246 (1)
		z	0.7982 (6)	0.7978 (4)
		B	3.035 (83)	
Cl ₂	(8d)	x	0.3881 (4)	0.3882 (2)
		y	0.3261 (2)	0.3246 (1)
		z	0.2029 (6)	0.2035 (4)
		B	3.176 (87)	
Cl ₃	(8d)	x	0.1036 (4)	0.1036 (2)
		y	0.4355 (2)	0.4355 (1)
		z	0.1874 (6)	0.1869 (4)
		B	3.301 (88)	
Cl ₄	(8d)	x	0.0714 (4)	0.0708 (3)
		y	0.4484 (2)	0.4485 (1)
		z	0.7238 (6)	0.7230 (4)
		B	3.099 (87)	
Cl ₅	(8d)	x	0.1632 (4)	0.1631 (2)
		y	0.5585 (2)	0.5585 (1)
		z	0.9945 (7)	0.9952 (5)
		B	3.335 (71)	

Fortsetzung Tabelle 5.10.

Atom	Lage	Koordinaten	isotrop	anisotrop
Cl ₆	(4c)	x	0.1427 (5)	0.1432 (3)
		y	0.25	0.25
		z	0.1398 (8)	0.1406 (5)
		B	2.39 (11)	
Cl ₇	(4c)	x	0.5207 (5)	0.5205 (3)
		y	0.25	0.25
		z	0.8699 (7)	0.8698 (5)
		B	2.15 (10)	
NH ₄ ¹	(8d)	x	0.3361 (13)	0.3359 (8)
		y	0.4476 (6)	0.4483 (4)
		z	0.9813 (18)	0.9825 (14)
		B	11.04 (38)	
NH ₄ ²	(8d)	x	0.9903 (14)	0.9918 (9)
		y	0.6612 (6)	0.6611 (4)
		z	0.0698 (19)	0.0696 (13)
		B	10.30 (39)	
NH ₄ ³	(8d)	x	0.1552 (12)	0.1565 (9)
		y	0.3439 (6)	0.3433 (4)
		z	0.4388 (19)	0.4381 (13)
		B	9.97 (38)	

Tabelle 5.11. Anisotrope Temperaturfaktoren von $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$
mit Standardabweichungen (alle Werte $\times 10^5$).

Atom	B_{11}	B_{12}	B_{13}	B_{22}	B_{23}	B_{33}
Tl_1	256 (3)	12 (1)	-69 (8)	83 (1)	-55 (4)	1025 (9)
Tl_2	303 (3)	0	-51 (7)	84 (1)	0	853 (8)
Cl_1	439 (20)	3 (9)	-89 (28)	161 (5)	175 (15)	1316 (53)
Cl_2	406 (20)	-10 (9)	-89 (28)	150 (5)	-229 (16)	1480 (56)
Cl_3	524 (22)	17 (9)	-227 (32)	128 (5)	173 (16)	1546 (57)
Cl_4	559 (23)	6 (9)	208 (30)	136 (5)	-22 (14)	1123 (53)
Cl_5	284 (13)	-51 (7)	-24 (38)	102 (4)	77 (25)	2554 (60)
Cl_6	307 (27)	0	54 (35)	116 (6)	0	1099 (66)

Fortsetzung Tabelle 5.11.

Atom	B ₁₁	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₂	B ₂₃	B ₃₃
Cl ₇	275 (25)	0	5 (34)	91 (6)	0	1019 (64)
NH ₄ ¹	1471 (93)	-34 (44)	320 (134)	449 (26)	-248 (85)	5753 (318)
NH ₄ ²	1649 (95)	-47 (45)	-95 (140)	476 (26)	-230 (65)	3997 (223)
NH ₄ ³	1768 (102)	-72 (42)	-226 (139)	406 (24)	103 (61)	4154 (231)

5.3.5. Strukturbeschreibung und -diskussion.

In der Kristallstruktur des $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ liegen isolierte TlCl_6^{3-} - Oktaeder und achtfach beziehungsweise $(6 + 3)$ - fach koordinierte Ammoniumionen vor. In der Abbildung 5.7. ist eine Projektion des Elementarzelleninhaltes auf (001) angegeben.

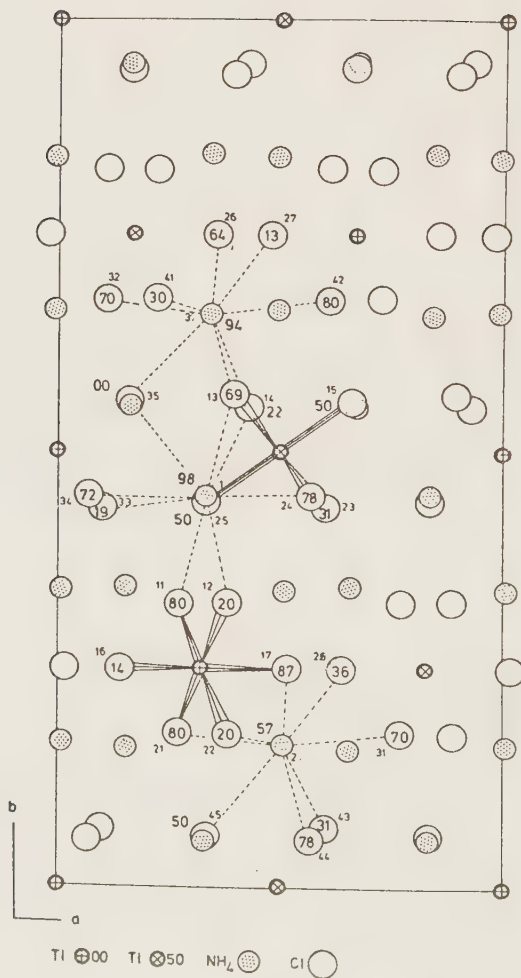
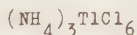


Abb. 5.7. Projektion des Elementarzelleninhaltes längs $[001]$, die Höhen sind in $c/100$ angegeben, bei der Numerierung bedeutet die erste Zahl die Symmetrieeoperation, die Zweite die Lage der Atome

Es ist zu erkennen, daß zwei Sorten von verschieden orientierten TlCl_6 - Oktaedern auf $\bar{7}$ (Spitzen parallel zu $[210]$) und m (Spitzen parallel zu $[20\bar{1}]$) vier Schichten parallel zu (001) - Ebene bilden. Auch die sich auf drei Punktlagen der Lagesymmetrie 1 verteilenden NH_4^+ bilden Schichten normal zu $[010]$. Dabei sind vier NH_4^+ - Schichten doppelt mit NH_4^+ der Lagen (2) und (3), und vier Schichten einfach mit NH_4^+ der Lage (1) besetzt, so daß insgesamt zwölf Folgen von Kationen mit unterschiedlicher Besetzung resultieren. In diese Kationenschichten sind jeweils vier beziehungsweise sechs Chloratome eingelagert, wobei innerhalb der aus NH_4^+ und Cl^- gebildeten Schichten die Ionen zu einem stark verzerrten Quadratnetz angeordnet sind.

Die Besetzung der Schichten durch Thallium-, Ammonium- und Chlorionen zeigt die folgende Aufstellung (Tabelle 5.12.).

Tabelle 5.12. Besetzung der Schichten normal zu $[010]$ im



Schicht	Besetzung		
1	2Tl_1	-	-
2	-	2NH_4^1	6Cl
3	-	$4\text{NH}_4^{2/3}$	4Cl
4	2Tl_2	-	4Cl

Fortsetzung Tabelle 5.12.

Schicht	Besetzung		
5	-	$4\text{NH}_4^{2/3}$	4Cl
6	-	2NH_4^1	6Cl
7	2Tl_1	-	-
8	-	2NH_4^1	6Cl
9	-	$4\text{NH}_4^{2/3}$	4Cl
10	2Tl_2	-	4Cl
11	-	$4\text{NH}_4^{2/3}$	4Cl
12	-	2NH_4^1	6Cl
Summe	8Tl	24NH_4	48Cl

Die Bindungsabstände und die Winkel in den beiden TlCl_6 - Oktaedern der Punktsymmetrie C_1 beziehungsweise C_s sowie einige kürzeste Abstände sind der Abbildung 5.8. und der Tabelle 5.13., die räumliche Anordnung der Oktaeder in der Elementarzelle der Abbildung 5.9. zu entnehmen.

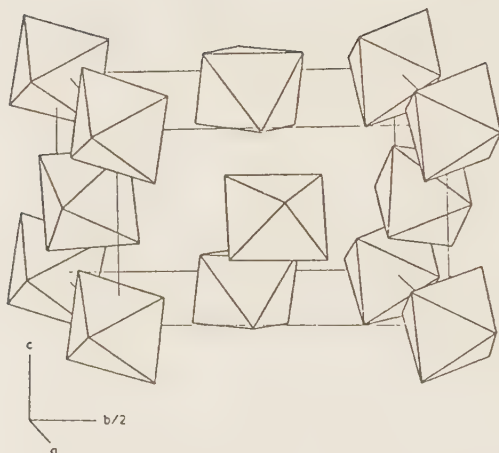


Abb. 5.9. Räumliche Anordnung der TlCl_6 - Oktaeder in der Elementarzelle

Durch die dreifache Besetzung der allgemeinen Lage 8d sind hinsichtlich der Koordination drei verschiedene Ammoniumionen zu betrachten, von denen zwei (NH_4^2 und NH_4^3) von acht Chloratomen umgeben sind während bei den Ammoniumionen der Lage (1) (6 + 3) - fache Koordination durch Chlor vorliegt, da deutlich zwischen sechs kurzen und drei weiteren $\text{NH}_4^1\text{-Cl}$ - Abständen unterschieden werden kann. Die $\text{NH}_4\text{-Cl}$ - Abstände sowie die Nachbarschaftsverhältnisse allgemein in der Struktur des $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ sind in der Tabelle 5.14. zusammengestellt.

Tabelle 5.14. Nachbarschaftsverhältnisse in der Struktur des $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ (Abstände in pm)

	Cl ₁	Cl ₂	Cl ₃	Cl ₄	Cl ₅	Cl ₆	Cl ₇	Zahl der Cl-Nachbarn	Bereich	$\bar{d}$
NH ₄ ¹	350	358	<u>332</u> (379)	<u>333</u> 341 (387)	350 (382)	-	-	6 (+3)	332-358 (387)	344 (357)
NH ₄ ²	342 349	<u>325</u>	336	<u>328</u>	339	<u>324</u>	<u>325</u>	8	324-349	333
NH ₄ ³	<u>322</u>	345 354	<u>311</u>	<u>331</u> 361	336	-	<u>325</u>	8	311-361	336
Zahl der NH ₄ -Nachbarn	4	4	4	6	4	1	2			
$\bar{d}$ (NH ₄ -Cl)	341	346	339	347	352	324	325			
$\bar{d}$ (Tl(III)-Cl)	258	257	253	268	250	256	258			

Es fällt auf, daß die Abstände $d(\text{Tl(III)}-\text{Cl})$ in beiden Oktaedern zwar im Mittel gleich ($\bar{d}(\text{Tl(III)}-\text{Cl}) = 257 \text{ pm}$), jedoch im Vergleich zum $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{TlCl}_6]$ ($\bar{d}(\text{Tl(III)}-\text{Cl}) = 248 \text{ pm}$)¹⁸⁾ deutlich länger und vor allem im Oktaeder (1) stark differenziert sind.

Da für eine Diskussion dieser Abstände die Ausbildung von $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ - Brücken nicht unberücksichtigt bleiben sollte, sind folgende Korrelationen zwischen Tl-Cl - und $\text{NH}_4\text{-Cl}$ - Abständen denkbar:

- 1) Chloratome, die von Tl(III) weit entfernt sind sollten mehr Ammoniumnachbarn beziehungsweise kurze $\text{NH}_4\text{-Cl}$ - Abstände besitzen.
- 2) Längere $\text{NH}_4\text{-Cl}$ - Abstände und weniger NH_4 - Nachbarn sind bei Chloratomen zu erwarten, die fester an Tl(III) gebunden sind.

Ein Vorhandensein von $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ - Brücken deutet sich in den in der Tabelle 5.14. unterstrichenen $\text{NH}_4\text{-Cl}$ - Bindungen an, die alle unter dem im NH_4Cl gefundenen Wert von 335 pm liegen. Das mit 268 pm am weitesten vom Tl(III) entfernte Chloratom hat zwar die höchste Zahl an NH_4 - Nachbarn, jedoch ist höchstens eine $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ - Brücke ausgebildet. Weiterhin entspricht nur noch das Chloratom (5) den oben angeführten Forderungen, das mit 250 pm am stärksten an Tl(III) gebunden ist und mit 352 pm im Mittel die längsten $\text{NH}_4\text{-Cl}$ - Abstände aufweist. Ansonsten sind jedoch keine weiteren Gesetzmäßigkeiten zwischen $\text{Tl(III)}-\text{Cl}$ - und $\text{NH}_4\text{-Cl}$ - Abständen feststellbar, was die Erfahrung bestätigt, daß die $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ - Brücken im allgemeinen sehr schwach sind und nur wenig zur Stabilisierung der Struktur beitragen.

Für einen Strukturvergleich mit dem Tl_4Cl_6 ist es interessant, die Anordnung der Kationen in den Schichten parallel zur (001) - Ebene zu betrachten. Wie aus der Projektion der Struktur (siehe Abb. 5.7.) zu erkennen ist, bilden alle Kationen zwei Schichten bei $z = 0$ und $z = 1/2$. Die Anordnung der Ammoniumionen innerhalb dieser Schichten steht in engem Zusammenhang mit einem semiregulärem Netz quadrilateraler Verknüpfungspunkte der Symmetrie 6mm.

Dieses Netz besteht aus einer unendlichen Anordnung von Sechsecken, Vierecken und Dreiecken im Verhältnis $1 : 3 : 2$. Die Bezeichnung "semiregulär" rührt daher, daß im unverzerrtem Netz zwar alle Bindungen gleich lang sind aber drei verschiedene Winkel ($120 + 2 \times 90 + 60^\circ$, siehe Abb. 5.10. oben) auftreten.

In die Zentren der Sechsecke sind die Thalliumatome der Lage (2) auf der Spiegelebene eingebaut, während die eine Cl-Tl-Cl - Hantel bildenden Atome der Lagen Tl_1 und Cl_5 in ein Quadrat eingelagert sind. Die Einlagerung der TlCl_2 - Hantel ist nur dadurch möglich, daß jede zweite Reihe der Sechsecke um etwa $1/4$ gegenüber der anderen Reihe verschoben wird (siehe Abb. 5.10. unten). Durch diese Verschiebung geht die Symmetrie soweit verloren, daß nur noch eine Spiegelebene durch die Zentren der Sechsecke parallel zur Verschiebungsrichtung erhalten bleibt. Die restlichen Chloratome der Lagen (1) bis (4) sowie (6) und (7) bilden um die Höhen $z = 1/4$ und $z = 3/4$ annähernd dichteste Packungen.

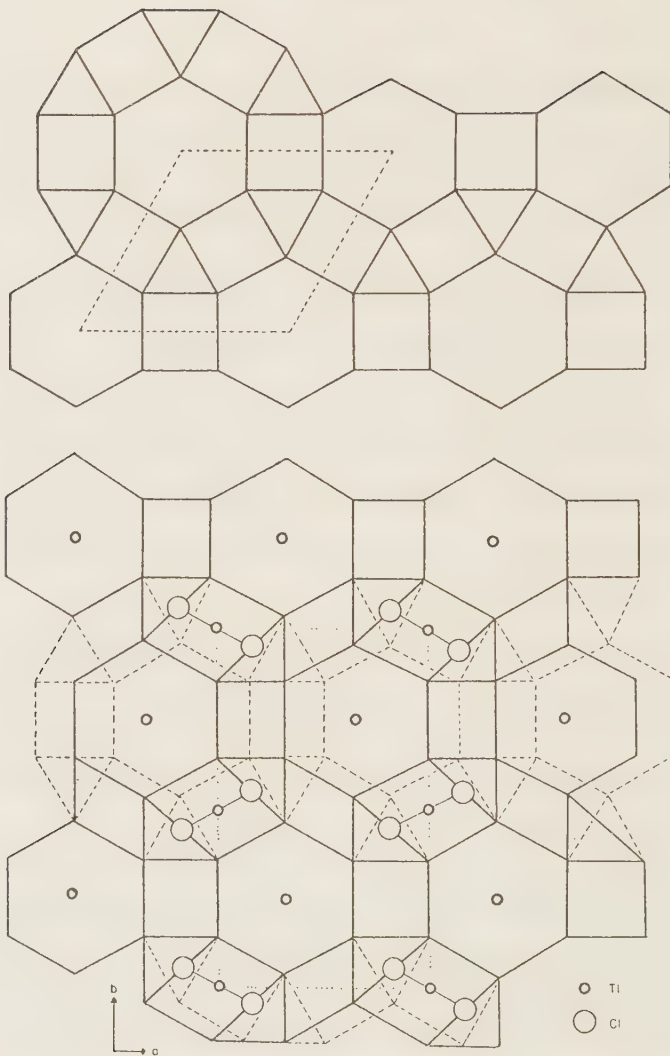


Abb. 5.10. Oben: Semireguläres Netz unverzerrt, Symmetrie 6mm
(hexagonale Zelle gestrichelt)

Unten: Semireguläres Kationennetz im $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$, Ver-
knüpfungspunkte von NH_4 gebildet, Symmetrie m
(Elementarzelle punktiert)

Daß die Beschreibung der Struktur als ein semireguläres Kationen-
netz durchaus einen realen Hintergrund besitzt, zeigt die Beziehung
der Struktur des $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ zum rhombischen Tl_3TlCl_6 . Wie bereits
in der Problemstellung daraufhingewiesen wurde, war es ein Ziel der
Arbeit, eine zum Tl_4Cl_6 möglichst isotype Verbindung herzustellen,
an der aufgrund der weniger stark ins Gewicht fallenden Absorp-
tionsprobleme eine genaue Strukturbestimmung möglich sein sollte.

Nach Vermessung der Gitterkonstanten des $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ zeigt ein
Vergleich der ermittelten Werte, daß zwischen den Verbindungen
 $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ und Tl_4Cl_6 eine enge Beziehung vorliegen sollte.

		$(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$	Tl_3TlCl_6
Gitterkonstanten	a	783 ($\times 2 = 1566$)	1475
(pm)	b	2504	2509
	c	1242	1268
Volumen (pm^3)	V	$2435 \cdot 10^6$	$4693 (\times 2 = 2346) \cdot 10^6$
Raumgruppe		Pcmn	$\text{Pc}2_1\text{n}$
Formeleinheiten	z	8	16

Die auf den ersten Blick vermutete Beziehung bezüglich der Gitter-
abmessungen und der Raumgruppe erweist sich jedoch durch folgende

Überlegung als nicht existent:

Für den Vergleich wurden die a - und die c - Gitterkonstante des $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ vertauscht. Dies entspricht einem Raumgruppenübergang:



Der Wegfall des Symmetriezentrums führt zur azentrischen Raumgruppe $\text{Pc}2_1\text{n}$:



Für den Vergleich muß jedoch die a - Gitterkonstante verdoppelt werden, was aber zur Zerstörung der Gleitspiegelebene n führt, so daß überraschenderweise keine Gruppe - Untergruppe - Beziehung zwischen $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ und Tl_3TlCl_6 besteht.

Nachdem die Strukturen bekannt waren, konnte festgestellt werden, daß die Beziehung zwischen beiden Strukturen im Aufbau der Kationenschichten zu suchen sind. Während in der Ammoniumverbindung 2 Schichten vorliegen, ist die Thallium(I) - Verbindung eine 4 - Schichten - Struktur, wobei die Gleitspiegelebene normal zu (100) die Schicht (1) in die Schicht (3) überführt und nicht in die Schicht (2) wie bei der Ammoniumverbindung.

Der aus dem Vergleich der Zellvolumina ersichtliche etwas dichtere Aufbau der Struktur des Tl_3TlCl_6 gegenüber der des $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ kann mit einem aus der höheren Elektronegativität des Tl(I) resultierenden kovalenten Anteil der $\text{Tl(I)}-\text{Cl}$ - Bindung erklärt werden.

IV. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Darstellungsmethoden

1.1. Wäßrige $TlCl_3$ - Lösungen

Zur Darstellung wäßriger $TlCl_3$ - Lösungen wurden eingewogene Mengen (ca. 20g) von festem $TlCl$ (p.A. Merck) in einem Becherglas in 150 ml Wasser suspendiert und bei Siedehitze mit einem gleichmäßigen Chlorstrom oxidiert. Der zuerst gebildete Niederschlag von Tl_4Cl_6 löste sich wieder auf und nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden war eine klare $TlCl_3$ - Lösung entstanden. Nachdem das überschüssige Chlor durch Einleiten von Stickstoff verdrängt worden war, konnte die gewünschte Konzentration durch Einengen der Lösung erhalten werden. Der Gehalt an $TlCl_3$ entsprach der Einwaage.

1.2. Valenzgemischte Thalliumchloride

Die valenzgemischten Thalliumchloride konnten, wie in Abschnitt III.2.2. ausführlich dargelegt, durch Reaktion von $TlCl_3$ - Lösungen mit festem $TlCl$ unter hydrothermalen Bedingungen dargestellt werden. Dabei konnten in den Konzentrationsbereichen zwischen $5 \cdot 10^{-3}$ und 7 Mol $TlCl_3$ /l und $5 \cdot 10^{-3}$ bis 5 Mol $TlCl$ /l die Verbindung Tl_2Cl_4 und die beiden Modifikationen des Tl_4Cl_6 erhalten wer-

den, die nach dem Abfiltrieren mit wasserfreiem Benzol gewaschen und im Exsikkator über Trockenmittel (P_4O_{10} , konzentrierte Schwefelsäure) getrocknet wurden.

1.3. Alkalichlorothallate(III)

Die Alkalichlorothallate wurden durch isotherme Verdunstung des Lösungsmittels bei Raumtemperatur aus eingestellten wäßrigen Lösungen von $TlCl_3$ und dem jeweiligen Alkalihalogenid in flachen Kristallisierschalen gewonnen. Während bei den Hexachlorothallaten Ausbeuten um 30% (zum Beispiel konnten aus einem Ansatz von 750 mg NH_4Cl und 3 g $TlCl_3$ in 15 ml H_2O etwa 600 mg $(NH_4)_3TlCl_6 \cdot H_2O$ erhalten werden) erzielt wurden, konnten von den Penta- und vor allem von den Tetrachlorothallaten nur jeweils sehr wenig Substanz isoliert werden (charakteristisch ist ein Ansatz mit 80 mg KCl und 10 g $TlCl_3$ auf 15 ml H_2O , aus dem unter 30 mg $KTlCl_4$ auskristallisierte). Die Kristalle wurden nach dem Abfiltrieren durchwegs mit wasserfreiem Benzol gewaschen und im Vakuum über Trockenmittel getrocknet.

1.4. Binäre Indiumchloride InX_3 und InX

a) InCl_3 und InBr_3

Zur Darstellung der Trihalogenide InCl_3 und InBr_3 wurde in einem Becherglas Indiummetall (p.A. Merck) in überschüssiger Halogenwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst. Der nach dem Eindampfen erhaltene Kristallkuchen des Hydrats $\text{InX}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ konnte in einem Quarzrohr bei etwa 600°C unter getrocknetem Stickstoff in das wasserfreie, in Form glänzender Flitter auftretende Trihalogenid überführt werden.

b) InCl und InBr

Die Monohalogenide InX konnten nach der Methode von CHADWICK⁵⁵⁾ durch Reaktion von überschüssigem metallischen Indium mit dem Trihalogenid (zum Beispiel 230 mg In und 220 mg InCl_3 , Molverhältnis 2 : 1) in evakuierten abgeschmolzenen Supremax - Ampullen von 5 ml Inhalt bei 400°C und einer Reaktionszeit von 24 Stunden erhalten werden. Die hierbei fast quantitativ entstehende rote Hochtemperaturmodifikation konnte auf die im Abschnitt III.3.2.2. beschriebene Weise in die gelbe Modifikation umgewandelt werden.

1.5. Darstellung der valenzgemischten Indiumhalogenide

Die valenzgemischten Indiumchloride und -bromide wurden zunächst durch Reaktion des Trihalogenids InX_3 mit dem Monohalogenid InX (zum Beispiel 221 mg InCl_3 und 150 mg InCl , Molverhältnis 1 : 1)

in evakuierten und abgeschmolzenen Ampullen von 5 ml Inhalt bei Temperaturen um 400°C und Reaktionszeiten von 24 Stunden gewonnen. Da jedoch hierbei durch Reste von Luftsauerstoff oft unerwünschte Reaktionen (zum Beispiel Bildung von InOCl und In_2O_3) auftraten, wurde das Verhältnis Ampullenvolumen/Substanzvolumen durch Verwendung feiner Glaskapillaren (Innendurchmesser 1.5 mm, Länge 40 mm) drastisch erniedrigt. Die Ausgangssubstanzen InX_3 , InX (zum Beispiel eine Einwaage von 25 mg InCl_3 und 16 mg InCl , Molverhältnis 1 : 1) beziehungsweise metallisches Indium wurden unter Stickstoff eingefüllt und die Kapillaren nach Evakuieren an einer Vakuumpumpe abgeschmolzen. Der Füllungsgrad betrug bis zu 70%; noch höhere Füllungsgrade sind wegen der Gefahr einer Reaktion beim Abschmelzen der Kapillaren nicht möglich. Die Proben wurden 16 Stunden lang auf 400°C erhitzt und bei einem konstanten Temperaturgefälle innerhalb von 8 Stunden auf Zimmertemperatur abgekühlt.

2. Analysen der Verbindungen

2.1. Thalliumbestimmung

Die Bestimmung des Thalliumgehalts erfolgt durch potentiometrische Titration mit 0.1 n Kaliumbromatlösung bei Zimmertemperatur. Hierzu wurden zwischen 60 und 100 mg Substanz in 100 ml siedender 4 n Salzsäure gelöst und das Tl(III) mit Zinkpulver zum einwertigen

Thallium reduziert. Der Endpunkt wurde graphisch mit dem METROHM - Potentiographen E 336 bestimmt.

2.2. Halogenidbestimmung

Der Chlorid- und Bromidgehalt wurde argentometrisch mit potentiographischer Endpunktbestimmung ermittelt. In dem, durch Auflösen von 40 - 80 mg Substanz in 2 n NaOH entstandenen alkalischen Lösungen wurde das dreiwertige Thallium mit As_2O_3 zum Tl(I) reduziert. Die abgekühlten Lösungen wurden mit Eisessig auf $\text{pH} = 4$ eingestellt und mit 0.1 n Silbernitratlösung titriert.

2.3. Indiumbestimmung

Nach der von FLASCHKA ¹⁰⁹⁾ angegebenen Methode kann Indium als In(III) durch Titration mit einer EDTA - Lösung bestimmt werden. Hierzu wurden zwischen 100 und 200 mg Substanz in etwa 80 ml H_2O gelöst, mit Eisessig auf einen pH von etwa 2.5 eingestellt und anschließend mit einigen Tropfen äquimolarer Lösung von Kupfersulfat und EDTA sowie mit 1-(2-pyridyl-azo)-2-naphtol (PAN) als Indikator versetzt. Die violette Lösung wurde anschließend bei Siedehitze mit 0.1-n EDTA - Lösung bis zum Farbumschlag von violett nach klargelb titriert.

2.4. Bestimmung von Natrium und Kalium. *)

Der Alkalimetallgehalt wurde am Atomabsorptionsspektrometer MODELL 400 der Firma PERKIN-ELMER ermittelt. Die Bestimmung erfolgte nach den üblichen Methoden mittels Eichkurven.

2.5. Bestimmung von Stickstoff- und Wasserstoffwerten

Neben der üblichen Methode der C-H-N - Mikroanalyse zur Bestimmung des Gehaltes vom Stickstoff und Wasserstoff wurde der Stickstoffwert zur Kontrolle in einer Mikroapparatur nach KJELDAHL ermittelt.

3. Dichtebestimmungen

Die pyknometrischen Dichten geringer Substanzmengen (unter 6 mg) wurden nach der Kapillarmethode von MROZEK ¹¹⁰⁾ und WEIGL ¹¹¹⁾ ermittelt, wobei Brombenzol (Dichte 1.494 g/cm^3 bei 25°C) als Vergleichsflüssigkeit diente.

Größere Substanzmengen (über 100 mg) wurden mit einem Pyknometer von 5 ml Inhalt mit n-Hexan (Dichte 0.659 bei 20°C) als flüssige Phase bestimmt. Um eine Verfälschung durch an den Kristallen

*) Herrn Dr. J. LIMMER danke ich für die Messungen am Atomabsorptionsspektrometer.

haftende Luftblasen zu vermeiden, wurde die Pyknometerflüssigkeit nach Einbringen der Substanz in einem Ultraschallbad entgast.

4. DTA - und TG - Messungen

Die differentielthermoanalytischen Messungen wurden am DIFFERENTIAL-THERMAL-ANALYZER 900 der Firma DUPONT vorgenommen. Für die Untersuchungen der Chlorothallate wurden offene, bei den Schmelzpunktbestimmungen der Indiumchloroverbindungen mit schnellhärtenden Zweikomponentenkleber verschlossene Glaskapillaren verwendet, die mit Substanzmengen zwischen 3 und 10 mg beschickt wurden. Als Referenzsubstanz der im Bereich von 20 °C bis 500 °C bei Aufheizraten zwischen 5 °C/min und 20 °C/min durchgeführten Messungen wurden Glasperlen verwendet.

Für die thermogravimetrischen Analysen diente ein THERMOGRAVIMETRICANALYZER 950 der Firma DUPONT. Mit Substanzmengen zwischen 10 mg und 30 mg konnten unter einem kontinuierlichen Stickstoffstrom bei Aufheizraten zwischen 5 °C/min und 20 °C/min reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden.

5. Aufnahme der Schwingungsspektren

Die Aufnahme der Ramanspektren im Bereich zwischen 600 cm^{-1} und 15 cm^{-1} erfolgte an dem Ramanspektrometer MODELL 82 der Firma

CARY, das mit einem Krypton-Ionen-Laser der Firma SPECTRA-PHYSICS, MODELL 165 betrieben wurde.

Zur Substanzcharakterisierung wurden IR- und FIR-Spektren angefertigt. Die IR-Spektren wurden im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} mit dem PERKIN-ELMER-Gitterspektrometer 621 aufgenommen. Die Vermessung der FIR-Spektren im Bereich von 400 cm^{-1} bis 20 cm^{-1} erfolgte am Fourierspektrometer FIR-30 der Firma POLYTEC.

6. Röntgenographische Untersuchungen *)

6.1. Pulveraufnahmen

Die Guinieraufnahmen wurden unter Verwendung von $\text{Cu}_{K\alpha}$ - Strahlung ($154,18\text{ pm}$) am Kristalloflex 4 der Firma SIEMENS mit einer Guinier-de-Wolff II-Kamera der Firma NONIUS hergestellt. Zum Standardisieren der für die Verfeinerung der Gitterkonstanten nötigen Meßwerte wurde durchwegs $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (p.A. Merck), dessen Gitterkonstante sehr genau bekannt ist ($a = 785,68\text{ pm}$) als Eichsubstanz verwendet.

An den Indiumchloriden wurden zusätzlich Pulveraufnahmen mit dem Guiniersystem 600 der Firma HUBER am Kristalloflex 4 und Debye-

*) Herrn LUDWIG danke ich für die Anfertigung der Guinieraufnahmen und für seine Unterstützung bei einem Teil der Einkristallaufnahmen.

Scherrer-Aufnahmen am Kristalloflex 2 der Firma SIEMENS aufgenommen. Die Aufnahmen wurden mit einem Guinier-Viewer der Firma NONIUS vermessen. Zur Charakterisierung der Reflexintensitäten werden im Abschnitt V. die folgenden Abkürzungen verwendet:

sst : sehr stark; st : stark; m : mittel; s : schwach; ss : sehr schwach, die d - Werte sind in pm angegeben.

6.2. Einkristellaufnahmen

Die für die Einkristellaufnahmen verwendeten Weissenberg-Kameras der Firma NONIUS und STOE sowie die Precession-Kameras von NONIUS wurden am Kristalloflex 4 der Firma SIEMENS betrieben, wobei für die Weissenberg-Kameras $\text{Cu}_{K\alpha}$ -, für die Precessionaufnahmen $\text{Mo}_{K\alpha}$ - Strahlung verwendet wurde. Die Aufnahmen wurden mit den üblichen Methoden ausgewertet¹¹²⁻¹¹⁴⁾.

6.3. Intensitätsmessungen am Einkristalldiffraktometer

Das im on-line-Betrieb von einem Prozessrechner gesteuerte Vierkreisdiffraktometer (ZYP PW 1100 der Firma PHILLIPS) diente zur Messung der Reflexintensitäten eines dreidimensionalen Datensatzes. Für die, im ω -2 θ -Scan mit graphit-monochromatisierter $\text{Mo}_{K\alpha}$ - Strahlung durchgeführten Messungen wurden für Untergrund und Reflex gleiche Meßzeiten gewählt, der PEAK innerhalb eines Scanbereiches

in Schritten von 0.01° durchfahren und durch Summation über alle Punktmessungen die Gesamtintensität bestimmt. Die Messung von drei Referenzreflexen nach jeweils etwa 50 Reflexen diente zur Überprüfung der Kristallorientierung und möglicher Zersetzung des Kristalls.

7. Durchführung der Berechnungen

Für die im Rahmen dieser Arbeit benötigten Berechnungen stand die Rechenanlage CD 3300 der Firma CONTROL DATA im Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg zur Verfügung. Folgende Programme wurden benutzt:

1. Programm POWDER zur Auswertung von Pulveraufnahmen
2. Programm DIFFAUS zur Korrektur von Daten des Vierkreisdiffraktometers
3. Programm für dreidimensionale PATTERSON- und FOURIER-Synthesen
4. FULL-MATRIX-LEAST-SQUARES-Programm für isotrope und anisotrope Temperaturfaktoren
5. Abstände- und Winkelprogramm DISTANG
6. BLOCK-MATRIX-LEAST-SQUARES-Programm für isotrope und anisotrope Temperaturfaktoren

7. Programm XANADU zur Berechnung von kristallographischen Daten
8. Programm ORTEP zum Zeichnen von Kristallstrukturen

Programmautoren:

1. Dr. M. DRÄGER, Universität Mainz
2. Dr. D. MESSER, Universität Erlangen-Nürnberg
- 3.-5. Prof. Dr. H. BURZLAFF und Dr. R. BÖHME, Universität
Erlangen-Nürnberg
6. Prof. Dr. H. BURZLAFF, Dr. R. BÖHME und M. GOMM,
auf die CDC 3300 abgestimmt von G. ZOUBEK, Universität
Erlangen-Nürnberg
7. R. ROBERTS und G. SHELDRIK, University of Cambridge,
auf die CDC 3300 abgestimmt von G. ZOUBEK, Universität
Erlangen-Nürnberg
8. C. K. JOHNSON, Oakridge National Laboratory, Oakridge,
Tenn., auf die CDC 3300 abgestimmt von W. KEHR,
Universität Erlangen-Nürnberg

Für die Überlassung der Programme danke ich den genannten Autoren.

Den Herren des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg
danke ich für die zur Verfügung gestellt Rechenzeit.

V. TABELLEN ^{*)}

1. Auswertung der Guinieraufnahme von KTiCl_4

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$ · 10 ³	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$ · 10 ³	$d_{\text{ber.}}$	h k l	Int.
1	14.92	15.10	631.18	1 0 1	st
2	35.28	35.28	410.45	1 1 2	sst
3	40.47	40.55	383.20	0 0 4	m
4	50.22	50.27	343.98	2 0 0	st
5	60.47	60.41	313.49	2 0 2	s
6	65.39	65.38	301.48	2 1 1	m
7	75.93	75.93	279.76	1 0 5	ss
8	85.53	85.65	263.59	2 1 3	s
9	90.63	90.83	256.07	2 0 4	sst
10	100.37	100.55	243.33	2 2 0	st
11	115.98	115.65	226.37	3 0 1	st
12	125.88	125.68	217.28	2 1 5	s
13	135.52	135.82	209.41	3 1 2	sst
14	140.64	141.10	205.56	2 2 4	m
15	162.21	162.21	191.41	0 0 8	m
16	165.51	165.92	189.49	3 2 1	ss
17	176.15	176.48	183.68	3 0 5	s
18	186.36	186.20	178.57	3 2 3	m
19	200.77	201.10	172.05	4 0 0	m
20	212.36	212.48	167.29	2 0 8	s

*) Einheiten und Abkürzungen siehe Seite 143

Fortsetzung Tabelle 1.

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$.10 ³	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$.10 ³	$d_{\text{ber.}}$	h k l	Int.
21	216.52	216.20	165.67	4 1 1	s
22	236.46	236.47	158.53	4 1 3	m
23	251.22	251.37	153.81	4 2 0	ss
24	262.81	262.76	150.38	2 2 8	s

2. Auswertung der Guinieraufnahme von NH_4TlCl_4

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$.10 ³	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$.10 ³	$d_{\text{ber.}}$	h k l	Int.
1	14.54	14.54	639.34	1 0 1	sst
2	34.16	34.00	417.11	1 1 2	sst
3	39.11	38.91	389.83	0 0 4	m
4	48.56	48.44	349.83	2 0 0	st
5	58.37	58.17	319.09	2 0 2	s
6	63.16	63.14	306.74	2 1 1	m
7	73.18	72.91	284.96	1 0 5	ss
8	82.68	82.44	268.11	2 1 3	s
9	87.55	87.33	260.54	2 0 4	sst
10	96.99	96.89	247.53	2 2 0	st
11	111.43	111.33	230.11	3 0 1	st

Fortsetzung der Tabelle 2.

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$ · 10 ³	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$ · 10 ³	$d_{\text{ber.}}$	h k l	Int.
12	121.51	121.36	221.15	2 1 5	s
13	131.01	130.89	212.98	3 1 2	sst
14	135.76	135.80	209.22	2 2 4	m
15	155.77	155.66	195.33	0 0 8	m
16	159.77	159.87	192.86	3 2 1	ss
17	169.94	169.80	187.00	3 0 5	s
18	179.62	179.73	181.90	3 2 3	m
19	193.90	193.77	175.07	4 0 0	m
20	203.58	203.50	170.86	2 0 8	s
21	208.73	208.66	168.73	4 1 1	s
22	227.91	227.77	161.48	4 1 3	m
23	242.41	242.21	156.57	4 2 0	ss
24	252.81	252.54	153.32	2 2 8	s

3. Auswertung der Guinieraufnahme von RbTlCl₄

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$ · 10 ³	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$ · 10 ³	$d_{\text{ber.}}$	h k l	Int.
1	14.29	14.44	644.90	1 0 1	m
2	33.72	33.68	419.84	1 1 2	sst
3	38.23	38.39	394.27	0 0 4	st

Fortsetzung Tabelle 3.

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$.10 ³	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$.10 ³	$d_{\text{ber.}}$	h k l	Int.
4	48.11	48.16	351.56	2 0 0	st
5	57.63	57.76	321.12	2 0 2	s
6	62.48	62.47	308.40	2 1 1	m
7	72.14	72.03	287.02	1 0 5	s
8	81.72	81.80	269.67	2 1 3	s
9	86.42	86.34	262.24	2 0 4	set
10	96.27	96.33	248.46	2 2 0	st
11	110.23	110.46	232.20	3 0 1	st
12	119.92	120.19	222.62	2 1 5	m
13	129.90	129.96	213.89	3 1 2	set
14	134.57	134.55	210.15	2 2 4	m
15	153.37	153.57	196.85	0 0 8	s
16	158.82	158.80	193.44	3 2 1	s
17	168.24	168.35	187.95	3 0 5	m
18	177.74	177.78	182.85	3 2 3	s
19	192.66	192.65	175.63	4 0 0	m
20	201.68	201.73	171.66	2 0 8	s
21	206.82	206.79	169.51	4 1 1	m
22	226.23	226.29	162.08	4 1 3	m
23	240.62	240.81	157.16	4 2 0	ss
24	249.86	249.89	154.22	2 2 8	s

4. Auswertung der Guinieraufnahme von $(\text{NH}_4)_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$ $\cdot 10^3$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$ $\cdot 10^3$	$d_{\text{ber.}}$	h k l	Int.
1	14.51	14.65	640.00	1 0 1	m
2	17.42	17.41	584.16	0 1 1	sst
3	17.92	18.06	575.91	2 1 0	sst
4	20.41	20.47	539.54	1 1 1	s
5	23.21	23.30	506.06	0 2 0	m
6	23.73	23.82	500.42	2 0 1	m
7	29.65	29.65	447.73	2 1 1	m
8	39.17	39.12	389.50	3 0 1	s
9	44.99	44.95	363.43	3 1 1	st
10	47.04	47.13	355.43	2 2 1	st
11	48.81	48.95	348.95	4 0 0	st
12	49.37	49.41	346.95	1 0 2	m
13	55.32	55.24	327.77	1 1 2	s
14	60.57	60.54	313.24	4 0 1	ss
15	62.39	62.42	308.63	3 2 1	st
16	64.03	64.02	304.66	0 3 1	m
17	64.45	64.41	303.66	2 1 2	st
18	66.15	66.36	299.73	4 1 1	st
19	69.66	69.65	292.08	0 2 2	s
20	72.18	72.25	286.94	4 2 0	st
21	73.66	73.88	284.05	3 0 2	m
22	79.66	79.71	273.13	3 1 2	s
23	87.99	88.07	259.89	5 0 1	ss

Fortsetzung Tabelle 4.

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$ $\cdot 10^3$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$ $\cdot 10^3$	$d_{\text{ber.}}$	h k l	Int.
24	93.09	93.21	252.67	0 4 0	st
25	95.31	95.30	249.71	4 0 2	m
26	97.09	97.19	247.40	3 2 2	s
27	101.53	101.38	241.93	4 3 0	s
28	107.28	107.35	235.36	1 0 3	m
29	110.83	111.02	231.56	2 3 2	ss

5. Auswertung der Guinieraufnahme von $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$ $\cdot 10^3$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$ $\cdot 10^3$	$d_{\text{ber.}}$	h k l	Int.
1	4.00	4.18	1219.18	1 0 1	s
2	4.57	4.81	1139.98	1 1 0	s
3	9.25	9.52	801.57	1 0 2	ss
4	11.46	11.39	719.99	2 0 1	ss
5	16.07	16.01	608.10	0 0 3	sst
6	18.59	18.42	565.34	1 0 3	st
7	23.21	23.41	506.00	3 0 1	s
8	25.43	25.63	483.46	2 0 3	m
9	45.73	45.57	360.49	4 0 2	st
10	68.78	68.86	293.95	1 1 6	st

Fortsetzung Tabelle 5.

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$ $\cdot 10^3$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$ $\cdot 10^3$	$d_{\text{ber.}}$	h k l	Int.
11	73.61	73.67	284.13	2 0 6	st
12	79.01	78.69	274.25	4 4 1	m
13	83.88	84.03	266.17	4 4 2	s
14	89.72	89.59	257.36	1 0 7	s
15	92.55	92.55	253.40	4 2 5	s
16	100.71	100.32	242.92	5 4 1	m
17	107.07	106.97	235.59	5 1 5	st
18	119.31	119.55	223.18	7 0 1	st
19	126.70	126.76	216.58	6 4 1	m
20	143.83	144.12	203.27	0 0 9	m
21	181.29	181.82	181.05	7 0 6	s
22	200.49	200.40	172.17	6 0 8	s
23	216.57	216.38	165.65	4 0 10	m

6. Auswertung der Guinieraufnahme von $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$ $\cdot 10^3$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$ $\cdot 10^3$	$d_{\text{ber.}}$	h k l	Int.
1	13.33	13.54	667.70	1 0 1	s
2	14.30	14.49	644.66	1 1 1	m
3	14.90	15.17	631.55	0 4 0	set
4	16.98	17.33	591.60	1 2 1	st

Fortsetzung Tabelle 6.

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$.10 ³	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$.10 ³	$d_{\text{ber.}}$	h k l	Int.
5	18.90	19.21	560.75	2 2 0	s
6	21.84	22.08	521.64	1 3 1	st
7	23.49	23.95	502.99	2 3 0	st
8	28.48	28.90	456.80	2 2 1	ss
9	36.89	37.25	401.37	1 5 1	s
10	38.58	38.75	392.48	0 0 2	s
11	40.08	40.28	385.07	2 4 1	st
12	41.93	42.54	376.47	0 2 2	ss
13	43.95	44.38	367.72	3 0 1	st
14	47.25	47.67	354.65	1 6 1	ss
15	48.90	48.81	348.61	2 5 1	s
16	55.51	56.15	327.20	0 7 1	m
17	59.44	59.55	316.20	3 4 1	st
18	78.23	78.51	275.62	3 6 1	s
19	81.27	81.97	270.42	3 3 2	m
20	85.58	85.79	263.52	2 8 1	st
21	88.64	89.06	258.93	1 7 2	m
22	98.76	99.43	245.31	0 8 2	m
23	99.92	100.42	243.88	4 0 2	m
24	102.73	102.61	240.52	2 0 3	s
25	105.52	105.49	237.32	4 6 1	ss

7. Auswertung der Guinieraufnahme von $K_2TiCl_5 \cdot 2H_2O$

Nr.	$\sin^2 \theta_{\text{gem.}}$ $\cdot 10^3$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$ $\cdot 10^3$	$d_{\text{ber.}}$	h k l	Int.
1	12.43	12.57	687.56	1 1 0	st
2	16.68	16.61	597.99	0 2 0	st
3	17.35	17.55	581.83	1 1 1	m
4	20.11	19.93	545.99	0 0 2	m
5	21.61	21.60	524.51	0 2 1	m
6	23.91	24.09	496.69	0 1 2	s
7	36.49	36.55	403.21	0 2 2	sst
8	38.39	38.64	392.13	2 0 1	ss
9	42.45	42.37	374.49	0 3 1	m
10	43.02	42.80	372.61	2 1 1	m
11	45.93	45.80	360.19	1 3 0	st
12	48.89	49.01	348.23	0 1 3	m
13	50.36	50.79	342.06	1 3 1	s
14	55.24	55.26	327.91	2 2 1	s
15	57.71	57.75	320.78	2 1 2	m
16	61.61	61.47	310.93	0 2 3	m
17	66.70	66.47	299.00	0 4 0	st
18	74.69	74.89	281.70	1 4 0	m
19	92.31	92.36	253.65	3 2 0	st
20	100.21	100.14	243.61	2 4 0	st
21	104.53	104.77	238.16	1 2 4	s
22	143.98	143.80	203.29	4 1 1	m

8. Auswertung der Guinieraufnahme vom monoklinen Tl_4Cl_6

Nr.	$\sin^2 \theta_{\text{gem.}}$ · 10 ³	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$ · 10 ³	$d_{\text{ber.}}$	h k l	Int.
1	14.85	14.87	632.55	0 2 1	ss
2	16.06	16.28	608.30	4 0 0	s
3	25.29	25.20	484.73	4 0 1	s
4	34.10	33.91	417.49	3 3 0	m
5	35.21	34.94	410.85	3 1 2	st
6	41.37	41.57	379.01	3 3 1	sst
7	43.51	43.75	369.56	1 3 2	sst
8	56.86	56.95	323.30	3 3 2	m
9	64.99	65.13	302.39	8 0 0	m
10	67.02	67.25	297.77	6 0 2	m
11	69.09	69.21	293.29	4 4 1	m
12	77.90	77.92	276.20	3 5 0	st
13	78.79	78.78	274.64	0 4 3	s
14	85.15	85.18	264.19	9 1 0	st
15	100.13	100.42	243.62	9 1 1	s
16	112.92	112.77	229.41	10 2 0	m
17	122.60	122.43	220.17	9 3 1	m
18	128.78	128.77	214.82	6 0 4	m
19	137.25	137.28	208.08	5 3 4	m
20	139.00	139.07	206.77	0 0 6	m
21	151.03	151.20	198.37	9 5 0	ss
22	156.30	156.36	195.00	5 1 5	s

Fortsetzung Tabelle 8.

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$ · 10 ³	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$ · 10 ³	$d_{\text{ber.}}$	h k l	Int.
23	166.94	166.97	188.67	3 7 2	s
24	174.70	174.74	184.44	13 1 0	m

9. Auswertung der Huber-Guinieraufnahme von InCl₃

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$ · 10 ³	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$ · 10 ³	$d_{\text{ber.}}$	h k l	Int.
1	16.76	16.71	595.47	0 0 1	st
2	19.30	19.31	554.91	0 2 0	m
3	20.97	21.21	532.35	1 1 0	m
4	36.26	36.03	404.84	0 2 1	ss
5	49.11	49.25	347.87	1 1 1	ss
6	59.73	59.83	315.43	1 3 0	est
7	66.58	66.86	298.76	0 0 2	ss
8	87.86	87.88	260.08	1 3 1	est
9	94.39	93.96	250.92	0 4 1	ss
10	104.72	104.89	238.22	2 0 1	s
11	137.10	137.08	208.20	1 5 0	s
12	142.29	142.77	204.37	2 4 0	ss
13	149.17	149.35	199.60	1 3 2	m
14	173.54	173.81	185.05	0 6 0	st

Fortsetzung Tabelle 9.

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$.10 ³	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$.10 ³	$d_{\text{ber.}}$	h k l	Int.
15	177.77	177.69	182.84	2 0 2	m
16	190.62	190.53	176.57	0 6 1	m
17	262.15	262.08	150.56	4 0 0	m

10. Auswertung der Huber-Guinieraufnahme von InBr₃

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$.10 ³	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$.10 ³	$d_{\text{ber.}}$	h k l	Int.
1	14.82	14.86	633.25	0 0 1	m
2	17.56	17.64	581.75	0 2 0	s
3	18.95	18.90	560.01	1 1 0	m
4	54.09	54.18	331.47	1 3 0	st
5	59.36	59.44	316.41	0 0 2	st
6	71.05	70.55	289.22	0 4 0	ss
7	79.10	78.97	274.10	1 3 1	st
8	85.88	85.41	263.06	0 4 1	ss
9	124.67	124.73	218.33	1 5 0	ss
10	129.44	130.00	214.27	0 4 2	ss
11	133.77	133.77	210.77	0 0 3	ss
12	158.35	158.75	193.73	0 6 0	sst
13	173.52	173.61	185.06	0 6 1	st

Fortsetzung Tabelle 10.

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$ $\cdot 10^3$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$ $\cdot 10^3$	$d_{\text{ber.}}$	h k l	Int.
14	217.65	217.73	165.24	1 3 3	m
15	229.55	230.56	160.90	1 7 0	m
16	237.82	237.76	158.08	0 0 4	m
17	282.20	282.21	145.12	0 8 0	s
18	286.38	286.46	144.05	4 0 1	s
19	371.78	371.67	126.43	1 9 0	s
20	396.36	396.51	122.45	0 6 4	m

11. Auswertung der Guinieraufnahme von InCl_{rot}

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$ 10^3	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$ 10^3	$d_{\text{ber.}}$	h k l	Int.
1	11.93	11.91	705.65	1 1 1	ss
2	15.91	15.88	611.24	2 0 0	ss
3	19.65	19.85	549.93	2 1 0	ss
4	35.64	35.73	408.37	3 0 0	sst
5	43.46	43.67	369.77	3 1 1	sst
6	47.48	47.64	353.78	2 2 2	m
7	51.39	51.61	340.05	3 2 0	s
8	55.36	55.58	327.65	3 2 1	st

Fortsetzung Tabelle 11.

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$ 10^3	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$ 10^3	$d_{\text{ber.}}$	h k l	Int.
9	67.33	67.49	297.09	4 1 0	ast
10	71.36	71.46	288.59	4 1 1	ast
11	75.40	75.43	280.74	3 3 1	m
12	79.31	79.40	273.73	4 2 0	m
13	83.22	83.37	267.23	4 2 1	s
14	87.26	87.34	260.97	3 3 2	m
15	95.15	95.28	249.92	4 2 2	s
16	99.28	99.25	244.66	5 0 0	m
17	115.03	115.13	227.29	4 3 2	s
18	119.01	119.10	223.46	5 2 1	st
19	127.21	127.04	216.14	4 4 0	s
20	134.94	134.99	209.86	5 3 0	s
21	139.02	138.96	206.76	5 3 1	m
22	142.97	142.93	203.88	6 0 0	m
23	158.63	158.81	193.56	6 2 0	m
24	162.89	162.78	191.01	6 2 1	st
25	178.66	178.66	182.38	6 3 0	m
26	198.49	198.51	173.03	7 1 0	m
27	214.15	214.39	166.58	7 2 1	ss
28	222.22	222.33	163.53	6 4 2	s
29	226.22	226.30	162.08	7 2 2	s
30	242.09	242.18	156.68	6 5 0	ss

12. Auswertung der Debye-Scherrer-Aufnahme von InCl_2

Nr.	$\sin^2 \theta_{\text{gem.}}$ $\cdot 10^3$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$ $\cdot 10^3$	$d_{\text{ber.}}$	h k l	Int.
1	26.00	26.29	478.09	0 2 0	ss
2	49.84	50.63	345.31	0 2 2	st
3	52.14	52.07	337.61	2 1 1	ss
4	63.11	63.75	306.87	2 0 2	s
5	70.07	70.32	291.23	2 1 2	s
6	76.44	75.10	278.83	1 3 1	s
7	82.10	83.50	269.05	0 3 2	sst
8	100.16	100.75	243.59	2 1 3	ss
9	133.73	133.50	210.81	1 2 4	st
10	143.99	144.59	203.16	2 4 0	s

13. Auswertung der Debye-Scherrer-Aufnahme von InBr_3

Nr.	$\sin^2 \theta_{\text{gem.}}$ $\cdot 10^3$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$ $\cdot 10^3$	$d_{\text{ber.}}$	h k l	Int.
1	22.21	21.84	521.62	0 0 2	ss
2	36.49	36.53	403.34	2 0 0	sst
3	48.10	48.61	349.65	2 1 1	ss
4	58.62	58.51	318.70	2 0 2	ss
5	64.54	65.02	302.23	2 1 2	st
6	85.39	85.03	264.36	1 3 2	m

Fortsetzung Tabelle 13.

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$.10 ³	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$.10 ³	$d_{\text{ber.}}$	h k l	Int.
7	92.46	91.97	254.20	2 1 3	s
8	104.01	104.26	238.75	0 3 3	m
9	133.91	133.07	211.32	2 4 0	s
10	151.95	151.44	198.09	1 3 4	ss

14. Strukturfaktoren des NH_4TlCl_4 *)

h	k	l	FO	FC	h	k	l	FO	FC	h	k	l	FO	FC
0	2	0	763	-915	4	2	4	1011	550	5	1	8	88	-55
0	2	0	1694	-1764	6	2	4	4152	416	0	2	4	1332	-1334
0	4	0	1240	-1274	1	3	4	149	164	2	2	4	1036	-696
0	4	0	659	-634	3	3	4	136	116	4	2	8	871	-840
0	4	0	1245	1268	5	3	4	149	-197	6	2	8	594	-602
2	4	0	1253	1274	0	4	4	1174	-1030	1	3	8	173	145
4	4	0	559	-559	2	4	4	1074	-382	3	3	8	4	97
6	4	0	835	-835	4	4	4	933	-544	5	3	8	159	-203
0	6	0	856	-830	6	4	4	454	-452	0	4	8	931	-893
2	6	0	673	-668	1	5	4	41	-55	2	4	8	510	732
4	6	0	730	-624	3	5	4	216	204	4	4	8	804	737
0	1	1	1084	-1197	5	5	4	232	-225	1	5	8	26	-34
2	1	1	1255	-1353	8	6	4	764	764	3	5	8	1462	159
4	1	1	655	-608	2	6	4	754	754	0	6	8	656	-667
6	1	1	440	-440	4	6	4	504	514	2	6	8	647	-663
1	2	1	433	-407	1	7	4	41	74	0	1	9	872	-880
3	2	1	1263	-1280	0	1	5	657	654	4	1	9	777	-773
5	2	1	313	-369	5	2	5	1010	1014	6	1	9	316	-342
7	2	1	501	-537	4	1	5	174	632	6	1	9	827	-768
0	3	1	783	730	5	1	5	603	627	1	2	9	643	-623
2	3	1	688	649	1	2	5	1130	1203	5	2	9	503	-522
4	3	1	775	753	3	2	5	415	369	0	3	9	451	498
6	3	1	525	551	5	2	5	686	676	0	3	9	521	508
1	4	1	1048	1010	7	2	5	403	423	2	3	9	321	307
3	4	1	469	453	8	3	5	1203	-1134	4	3	9	511	502
5	4	1	609	609	5	3	5	597	-510	3	4	9	462	-467
0	5	1	750	-759	4	3	5	791	-765	6	4	9	344	-351
2	5	1	781	-754	6	3	5	288	-294	5	4	9	550	-529
4	5	1	401	-406	1	4	5	561	-533	2	5	9	154	-177
3	6	1	639	-622	3	4	5	822	-806	4	5	9	175	-170
1	6	1	375	-355	5	4	5	412	-427	4	5	9	165	-167
0	7	1	425	433	0	5	5	557	523	1	6	9	134	-154
2	7	1	107	315	2	5	5	559	546	1	10	9	309	-977
1	1	2	1440	-1450	5	4	5	513	504	5	1	10	552	-549
3	1	2	1433	-1550	1	6	5	527	511	5	1	10	165	134
5	1	2	816	-773	3	6	5	367	386	0	2	10	41	8
7	1	2	656	-717	0	7	5	320	-337	6	2	10	155	-152
0	2	2	358	-295	2	7	5	430	-528	4	2	10	195	-192
2	2	2	36	63	1	1	6	1326	1332	1	3	10	760	703
4	2	2	212	180	3	1	6	925	869	3	3	10	832	870
6	2	2	143	-125	5	1	6	1137	1184	5	3	10	513	571
1	3	2	1187	1152	7	1	6	426	442	0	4	10	292	271
3	3	2	1132	1165	9	2	6	52	-14	2	4	10	131	-163
5	3	2	880	868	2	2	6	53	55	4	4	10	67	36
7	3	2	550	574	4	2	6	55	-39	6	5	10	858	-840
0	4	2	474	-474	6	2	6	53	70	3	5	10	444	-457
2	4	2	331	352	1	3	6	1501	-1524	0	6	10	173	130
4	4	2	140	-120	3	3	6	950	-961	0	1	11	682	-531
6	4	2	62	64	5	3	6	713	-723	2	10	11	701	-691
1	5	2	1139	-1140	8	4	6	55	-25	4	1	11	458	-470
3	5	2	743	-725	2	4	6	71	70	1	2	11	332	371
5	5	2	678	-691	4	4	6	67	-47	3	2	11	750	773
0	6	2	308	-298	1	5	6	503	455	5	2	11	229	-229
2	6	2	237	235	3	5	6	972	959	0	3	11	468	452
4	6	2	104	-94	5	5	6	476	481	2	3	11	418	444
1	7	2	569	559	0	6	6	44	-19	4	3	11	453	489
3	7	2	571	596	2	6	6	48	41	1	4	11	565	-576
0	1	3	1113	-1227	1	7	6	794	-736	3	4	11	272	-276
2	1	3	451	-421	0	1	7	656	644	0	5	11	455	-458
4	1	3	1055	-1036	5	5	6	476	481	2	5	11	468	-510
6	1	3	446	-481	0	6	6	44	-19	0	10	12	1002	-1353
1	2	3	1112	1132	2	6	6	43	41	1	1	12	47	69
3	2	3	778	733	1	7	6	794	-736	3	1	12	37	-12
5	2	3	765	752	8	1	7	656	644	5	1	12	64	-42
7	2	3	24	242	2	7	7	968	963	0	2	12	574	553
0	3	3	674	664	4	1	7	433	458	2	2	12	922	912
2	3	3	1240	1232	6	1	7	591	605	4	2	12	679	694
4	3	3	363	362	1	2	7	1040	-988	1	3	12	34	31
6	3	3	548	556	2	7	7	498	-379	3	3	12	40	6
0	4	3	721	-676	8	2	7	595	-584	0	4	12	710	-718
3	4	3	650	-618	0	3	7	1026	-989	2	4	12	676	-703
5	4	3	450	-449	2	3	7	486	-455	1	5	12	17	11
7	4	3	635	-602	4	3	7	770	-755	0	1	13	567	549
0	5	3	610	-409	6	3	7	256	-248	2	1	13	653	673
4	5	3	573	-570	1	4	7	549	525	4	1	13	256	283
1	6	3	425	407	8	4	7	777	755	1	2	13	281	277
3	6	3	533	605	3	4	7	320	343	3	2	13	510	607
0	7	3	632	466	5	5	7	558	556	0	3	13	420	-426
2	7	3	340	353	2	5	7	501	481	2	3	13	343	-329
0	0	4	966	-1003	4	5	7	418	444	1	4	13	540	-555
1	1	4	718	728	5	4	7	451	-473	1	1	14	631	-632
3	1	4	284	-176	3	6	7	312	-312	3	1	14	638	713
5	1	4	54	-39	0	7	7	243	-247	0	2	14	84	99
7	1	4	55	-21	0	0	8	921	988	2	2	14	572	-539
0	2	4	1633	1945	1	1	8	564	525	1	3	14	571	-566
2	2	4	1207	1186	3	1	8	165	-141	3	3	14	431	-500
										0	4	14	191	212
										0	1	15	457	465
										2	1	15	258	267
										1	2	15	445	-470
										3	2	15	293	-301
										0	3	15	326	-355
										2	3	15	489	-509
										0	0	16	419	398
										1	1	16	180	-160
										0	2	16	641	-646

*) FO - und FC - Werte $\times 100$

15. Strukturfaktoren des $K_2TiCl_5 \cdot 2H_2O$

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	0	0	27.50	24.43	-8	1	1	0.90	-0.67	2	1	6	3.18	2.91
6	0	0	5.11	5.21	-7	1	1	9.95	-9.72	3	1	6	9.26	-9.46
6	0	0	5.24	-5.29	-6	1	1	7.96	-7.57	1	6	1	1.64	1.64
0	0	1	14.54	-14.05	-5	1	1	21.34	27.93	5	1	6	11.09	-11.36
-8	0	1	1.48	-0.63	-4	1	1	1.89	-0.86	6	1	6	2.97	-2.93
-6	0	1	11.97	11.72	-3	1	1	15.62	14.65	7	1	6	9.19	-9.25
-4	0	1	16.62	16.64	-2	1	1	2.38	-1.90	-8	1	7	8.03	1.14
-2	0	1	23.44	23.10	-1	1	1	22.17	-23.0	7	1	7	12.37	12.35
2	0	1	4.78	-4.05	1	1	1	1.94	-1.55	-6	1	7	5.17	-5.13
6	0	1	24.91	-25.67	2	1	1	3.23	3.23	-5	1	7	17.20	17.36
8	0	1	21.07	-20.75	3	1	1	15.04	-14.90	-4	1	7	2.63	2.49
8	0	1	17.09	-17.02	4	1	1	1.97	-1.59	7	1	7	2.53	-2.59
-8	0	2	13.23	12.56	5	1	1	9.95	-9.72	-2	1	7	1.52	-1.66
-2	0	2	16.57	16.18	6	1	1	3.96	-4.04	-1	1	7	13.94	-14.49
2	0	2	7.10	6.94	7	1	1	17.84	-16.57	0	1	7	2.89	3.11
-2	0	2	2.12	1.42	8	1	1	2.85	-3.72	1	1	7	20.16	-20.76
0	0	2	21.03	-23.22	9	1	1	3.65	-4.06	2	1	7	7.66	7.70
4	0	2	40.61	-45.72	-9	1	2	9.66	10.23	3	1	7	17.09	-17.51
4	0	2	8.99	-9.18	-8	1	2	2.62	2.65	4	1	7	2.44	2.43
6	0	2	4.68	-4.30	-7	1	2	12.15	12.10	5	1	7	1.79	-0.93
8	0	2	3.28	3.66	-6	1	2	4.26	-3.87	6	1	7	1.37	0.30
3	0	3	5.17	5.46	-5	1	2	17.90	17.62	-8	1	8	1.27	0.56
-6	0	3	2.14	-2.39	-4	1	2	1.88	-1.80	-7	1	8	2.52	2.21
-4	0	3	19.12	-18.97	-3	1	2	1.77	1.46	-6	1	8	1.98	-1.94
-2	0	3	36.34	-38.39	-2	1	2	0.94	0.62	-5	1	8	8.71	-6.58
0	0	3	16.79	-18.77	-1	1	2	22.53	-23.15	-4	1	8	4.72	-4.52
2	0	3	9.92	-10.08	0	1	2	5.05	-5.05	-3	1	8	14.66	-14.76
6	0	3	1.60	1.93	1	1	2	31.70	-34.14	-2	1	8	7.85	-7.76
6	0	3	13.13	13.17	2	1	2	24.11	24.99	-1	1	8	19.29	-18.99
8	0	3	10.10	10.14	3	1	2	38.27	-31.25	0	1	8	2.22	-2.22
-8	0	4	14.10	-14.88	4	1	2	3.20	2.65	1	1	8	12.35	-12.66
-4	0	4	21.14	-21.15	5	1	2	2.67	-2.52	2	1	8	4.48	4.22
4	0	4	15.88	-16.87	6	1	2	1.17	0.74	3	1	8	2.56	-2.62
-2	0	4	18.06	-19.44	7	1	2	3.59	3.55	4	1	8	1.11	-1.11
0	0	4	7.19	7.02	8	1	2	1.89	1.46	5	1	8	8.23	7.61
2	0	4	23.36	23.95	9	1	2	3.82	3.79	6	1	8	1.54	-0.69
4	0	4	12.81	13.18	-9	1	3	7.13	7.48	-7	1	9	8.32	-6.44
5	0	4	7.77	7.67	-8	1	3	1.68	-0.90	-6	1	9	3.13	-3.13
0	0	4	1.94	0.23	-7	1	3	6.70	6.40	-5	1	9	10.37	-10.46
-8	0	5	18.08	-17.87	-6	1	3	1.75	-0.72	-4	1	9	1.00	1.48
-6	0	5	7.22	-7.02	-5	1	3	18.36	-19.15	-3	1	9	11.83	-14.42
-4	0	5	1.63	1.90	-4	1	3	5.86	-5.50	-2	1	9	5.86	-5.66
-2	0	5	38.14	31.82	-3	1	3	28.28	-28.06	-1	1	9	1.54	-0.36
0	0	5	66.86	52.56	-2	1	3	25.50	-26.23	0	1	9	1.95	2.14
2	0	5	17.86	18.59	-1	1	3	28.53	-29.80	1	1	9	7.78	7.78
4	0	5	6.39	6.55	0	1	3	4.11	-3.69	2	1	9	1.90	1.88
6	0	5	2.46	-2.33	1	1	3	17.61	-18.17	3	1	9	12.13	11.80
8	0	5	1.62	-1.75	2	1	3	3.68	3.44	4	1	9	1.39	1.15
-6	0	6	8.94	9.12	3	1	3	1.52	0.20	5	1	9	9.43	9.43
-4	0	6	11.41	11.59	4	1	3	1.25	-0.08	-7	1	10	9.72	-9.52
-2	0	6	12.95	13.59	5	1	3	18.53	10.71	-6	1	10	0.79	0.14
0	0	6	24.41	24.11	6	1	3	0.79	-0.50	-5	1	10	3.16	2.13
2	0	6	7.16	-7.25	7	1	3	13.78	13.39	-4	1	10	0.97	-0.79
4	0	6	17.49	-17.93	8	1	3	2.06	-1.51	-3	1	10	4.23	3.99
6	0	6	12.15	-11.90	-9	1	4	6.46	-6.46	-2	1	10	1.25	-0.77
8	0	6	11.19	-11.17	-8	1	4	1.49	1.31	-1	1	10	11.19	11.16
-6	0	7	16.95	14.84	-7	1	4	13.13	-13.37	0	1	10	0.25	-0.35
-4	0	7	7.64	7.77	-6	1	4	4.39	4.75	1	1	10	12.76	12.63
-2	0	7	1.58	-0.49	-5	1	4	7.50	-7.12	2	1	10	1.35	-1.31
0	0	7	15.48	-16.11	-4	1	4	1.86	-1.48	3	1	10	4.17	3.98
2	0	7	16.97	-17.68	-3	1	4	21.71	-21.80	4	1	10	1.89	-0.98
4	0	7	6.51	-6.53	-2	1	4	4.93	-5.09	-6	1	11	1.15	-1.03
6	0	7	3.67	-3.28	-1	1	4	1.39	-0.47	-5	1	11	8.54	8.37
8	0	8	4.16	3.86	0	1	4	1.77	1.82	-4	1	11	1.71	-2.13
-6	0	8	1.79	-1.44	1	1	4	14.57	15.34	-3	1	11	11.56	11.14
-4	0	8	12.56	-13.16	2	1	4	3.38	3.93	-2	1	11	0.90	1.00
-2	0	8	14.95	-15.28	3	1	4	19.53	20.17	-1	1	11	10.23	10.03
0	0	8	13.58	-13.78	4	1	4	1.12	1.02	0	1	11	1.60	1.16
2	0	8	12.18	-12.06	5	1	4	20.57	21.33	1	1	11	2.29	1.71
4	0	8	6.53	4.11	6	1	4	7.49	7.34	2	1	11	1.71	0.56
6	0	8	7.13	6.79	7	1	4	4.87	4.08	3	1	12	1.50	0.42
-6	0	9	13.08	-13.01	8	1	4	1.86	-0.55	-3	1	12	2.90	-2.34
-4	0	9	11.32	-11.17	-9	1	5	9.87	-9.80	-2	1	12	0.50	-0.23
-2	0	9	12.21	-12.07	-8	1	5	2.78	2.63	-1	1	12	4.32	-3.89
0	0	9	7.21	-7.15	-7	1	5	-13.15	13.56	0	1	12	1.61	0.68
2	0	9	11.41	11.53	-6	1	5	1.83	0.32	0	2	0	33.16	33.20
4	0	9	5.98	5.59	-5	1	5	1.64	-1.63	1	2	0	1.00	0.37
6	0	9	14.89	14.99	-4	1	5	-3.09	3.09	2	2	0	17.33	17.33
-4	0	10	3.13	3.00	-3	1	5	12.47	12.34	3	2	0	6.09	-5.67
-2	0	10	13.58	13.32	-2	1	5	1.35	-1.52	4	2	0	3.44	3.46
0	0	10	18.01	17.71	-1	1	5	28.70	21.41	5	2	0	6.48	-4.40
2	0	10	12.51	11.85	0	1	5	3.60	3.48	6	2	0	1.87	-0.61
4	0	10	3.67	3.40	1	1	5	23.55	24.52	7	2	0	1.58	1.27
-6	0	11	5.09	5.03	2	1	5	2.94	-3.13	8	2	0	11.55	-11.46
-4	0	11	6.93	6.39	3	1	5	3.26	2.81	9	2	0	8.94	8.25
-2	0	11	12.16	9.97	4	1	5	12.27	10.78	-9	2	1	8.97	-9.08
0	0	11	13.87	12.47	5	1	5	1.70	1.65	-8	2	1	1.92	1.99
2	0	11	6.43	-6.40	6	1	5	1.22	-0.17	-7	2	1	3.60	-3.54
-4	0	12	3.46	3.19	7	1	5	4.44	-4.98	-6	2	1	18.77	18.75
-2	0	12	5.94	-2.22	8	1	5	1.24	-1.48	-5	2	1	1.00	0.71
0	0	12	5.18	-4.24	9	1	6	1.66	-0.49	-4	2	1	46.98	42.53
2	1	0	1.35	-1.46	-7	1	6	18.43	10.38	-3	2	1	21.02	20.98
4	1	0	6.71	6.88	-6	1	6	2.44	-2.35	4	2	1	24.55	23.35
6	1	0	1.55	3.43	-5	1	6	17.83	17.20	-1	2	1	4.97	4.20
5	1	0	4.92	-4.66	-4	1	6	3.54	-3.47	0	2	1	11.70	11.23
6	1	0	2.05	-2.08	-3	1	6	12.95	13.16	1	2	1	1.71	-1.19
7	1	0	7.84	-6.84	-2	1	6	2.03	1.28	2	2	1	5.77	-5.28
8	1	0	1.84	-2.25	-1	1	6	19.42	20.32	3	2	1	8.79	0.38
9	1	0	10.01	-10.12	0	1	6	1.44	-1.41	4	2	1	22.06	-22.43
-9	1	1	4.32	-4.25	1	1	6	1.75	0.76	5	2	1	1.99	-2.16

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
6	2	1	15.96	-15.63	0	2	7	17.01	-16.78	4	3	2	10.74	-10.68
7	2	1	1.52	0.67	1	3	7	1.69	-1.52	5	3	2	11.65	-11.66
8	2	1	7.49	-7.22	2	3	7	10.11	-10.55	6	3	2	8.79	0.90
9	2	1	1.37	0.48	3	2	7	2.46	-2.14	7	3	2	2.09	1.61
-9	2	2	1.03	0.69	4	2	7	13.77	-13.41	8	3	2	1.35	1.53
-8	2	2	7.60	7.72	5	2	7	2.78	-2.37	-9	3	2	5.37	-5.37
-7	2	2	7.94	-7.31	6	2	7	3.91	-3.08	-8	3	3	1.37	-0.41
-6	2	2	20.76	20.48	-0	2	8	2.90	2.68	-7	3	3	1.50	1.52
-5	2	2	1.25	-0.51	-7	2	8	2.17	-1.26	-6	3	3	4.10	4.08
-4	2	2	10.69	10.37	-6	2	8	1.98	-1.57	-5	3	3	-14.62	-14.62
-3	2	2	1.02	-2.01	-5	2	8	4.65	4.09	-4	3	3	3.97	3.85
-2	2	2	5.69	-4.98	-4	2	8	13.70	-14.07	-3	3	3	29.11	-29.72
-1	2	2	0.07	0.76	-3	2	8	1.50	1.43	-2	3	3	1.48	-0.65
0	2	2	27.00	-26.91	-2	2	8	16.98	-19.98	-1	3	3	5.94	-9.94
1	2	2	2.92	2.50	-1	2	8	2.21	-1.98	0	3	3	2.60	2.12
2	2	2	39.18	-41.97	0	2	8	9.74	-9.64	1	3	3	6.29	-6.02
3	2	2	8.61	-8.45	1	2	8	6.76	6.48	2	3	3	3.37	3.27
4	2	2	22.05	-22.41	2	2	8	-10.68	-10.77	3	3	3	2.16	2.24
5	2	2	6.82	-6.86	3	2	8	2.69	-2.63	4	3	3	2.99	1.97
6	2	2	3.20	-2.53	4	2	8	4.13	4.15	5	3	3	9.22	9.38
7	2	2	4.47	0.81	5	2	8	1.58	-0.54	6	3	3	1.62	-1.01
8	2	2	3.49	3.58	-7	2	9	1.30	-0.25	7	3	3	9.54	9.52
-9	2	3	1.32	1.05	-6	2	9	9.43	-9.77	8	3	3	3.90	-0.49
-8	2	3	4.29	4.43	-5	2	9	4.18	4.01	-9	3	4	5.47	-5.06
-7	2	3	1.17	-0.36	-4	2	9	15.40	-15.67	-8	3	4	1.52	-1.48
-6	2	3	1.00	-0.72	-3	2	9	1.47	0.72	-7	3	4	13.42	-13.42
-5	2	3	8.49	8.20	-2	2	9	11.39	-11.06	-6	3	4	7.29	-6.80
-4	2	3	23.95	-23.62	-1	2	9	5.46	-5.44	-5	3	4	24.37	-24.86
-3	2	3	7.75	7.88	0	2	9	5.51	5.59	-4	3	4	7.74	7.71
-2	2	3	49.73	-49.46	1	2	9	2.14	-1.48	-3	3	4	23.20	-23.61
-1	2	3	12.22	-12.45	2	2	9	11.23	10.91	-2	3	4	4.29	-4.22
0	2	3	11.75	-11.72	3	2	9	2.08	-2.16	-1	3	4	1.68	0.92
1	2	3	13.61	13.70	4	2	9	11.86	11.56	0	3	4	1.66	-2.11
2	2	3	14.78	-15.66	5	2	9	1.73	-1.08	1	3	4	15.62	15.73
3	2	3	1.17	-0.59	-7	2	10	1.37	-0.69	2	3	4	1.09	0.79
4	2	3	5.58	5.86	-6	2	10	4.90	-4.22	3	3	4	17.45	18.14
5	2	3	1.15	-0.89	-5	2	10	1.66	2.52	4	3	4	3.11	-2.69
6	2	3	16.82	16.40	-4	2	10	1.30	7.32	5	3	4	16.85	17.43
7	2	3	5.16	5.31	-3	2	10	2.63	2.03	6	3	4	3.72	3.70
8	2	3	6.91	6.97	-2	2	10	8.72	8.95	7	3	4	1.68	0.34
-9	2	4	2.08	-1.75	-1	2	10	2.77	2.44	8	3	4	2.12	-2.43
-8	2	4	7.90	-6.77	0	2	10	6.77	6.88	-8	3	5	6.22	-6.25
-7	2	4	1.46	-1.39	1	2	10	2.47	-1.62	-7	3	5	2.15	2.41
-6	2	4	14.84	-14.84	2	2	10	7.89	7.45	-6	3	5	10.17	-10.00
-5	2	4	4.26	-4.34	3	2	10	4.14	-3.68	-5	3	5	3.42	-3.35
-4	2	4	23.15	-23.29	4	2	10	6.56	5.82	-4	3	5	21.20	-21.61
-3	2	4	1.85	1.84	-5	2	11	1.17	0.85	-3	3	5	2.02	-2.10
-2	2	4	13.50	-13.71	-4	2	11	12.30	12.33	-2	3	5	16.22	16.50
-1	2	4	2.66	-2.14	-3	2	11	1.60	1.55	-1	3	5	11.49	-11.49
0	2	4	3.36	2.91	-2	2	11	11.61	11.30	-1	3	5	27.72	28.79
1	2	4	10.77	-10.97	-1	2	11	0.75	1.02	0	3	5	1.25	0.60
2	2	4	23.45	24.51	0	2	11	6.50	6.30	1	3	5	23.07	23.19
3	2	4	8.13	-8.23	1	2	11	2.83	1.86	2	3	5	8.20	8.65
4	2	4	26.20	-27.82	2	2	11	3.84	-3.90	3	3	5	14.81	14.88
5	2	4	1.30	0.09	-4	2	12	7.85	6.50	4	3	5	3.49	-3.52
6	2	4	14.09	14.44	-3	2	12	2.69	2.66	5	3	5	1.48	0.31
7	2	4	3.22	3.30	-2	2	12	3.66	-3.78	6	3	5	1.54	0.51
8	2	4	1.66	0.56	-1	2	12	1.73	-1.65	7	3	5	5.77	-5.80
-9	2	5	0.97	0.19	0	2	12	6.85	-6.72	-8	3	6	1.64	-2.26
-8	2	5	11.87	-11.70	1	3	0	34.67	33.66	-7	3	6	3.63	3.40
-7	2	5	9.97	-0.69	2	3	0	12.28	11.57	-6	3	6	2.30	2.38
-6	2	5	7.61	-7.61	3	3	0	21.68	21.61	-5	3	6	12.99	13.23
-5	2	5	3.22	3.23	4	3	0	1.15	1.34	-4	3	6	2.76	2.68
-4	2	5	0.90	0.15	5	3	0	3.37	-3.20	-3	3	6	20.72	21.50
-3	2	5	3.65	2.21	6	3	0	1.87	-1.66	-2	3	6	8.72	-8.97
-2	2	5	18.01	18.07	7	3	0	0.78	-0.51	-1	3	6	11.57	11.64
-1	2	5	5.15	4.75	8	3	0	0.83	0.34	0	3	6	2.06	2.09
0	2	5	20.66	21.26	9	3	0	5.79	-6.10	1	3	6	0.97	-0.29
1	2	5	1.82	1.76	-9	3	1	4.83	-3.77	2	3	6	2.11	2.32
2	2	5	9.13	9.66	-8	3	1	2.18	-2.36	3	3	6	13.11	-13.33
3	2	5	9.13	-9.30	-7	3	1	1.95	1.76	4	3	6	1.66	0.62
4	2	5	9.13	9.19	-6	3	1	1.73	-2.10	5	3	6	17.84	-18.16
5	2	5	0.50	0.15	-5	3	1	20.37	20.09	6	3	6	1.75	0.96
6	2	5	3.65	-3.97	-4	3	1	9.23	8.84	-7	3	6	10.27	-10.27
-7	2	5	1.77	1.63	-3	3	1	22.99	22.07	-8	3	7	1.98	-1.11
-8	2	6	1.77	-0.30	-2	3	1	10.07	-9.29	-9	3	7	7.60	7.74
-9	2	6	17.37	-17.37	-1	3	1	16.32	-16.05	-8	3	7	2.75	3.31
-8	2	6	2.26	-2.03	0	3	1	1.70	1.39	-7	3	7	15.24	15.59
-7	2	6	15.13	15.01	1	3	1	3.14	-2.38	-6	3	7	4.73	4.78
-6	2	6	1.90	1.68	2	3	1	1.12	0.78	-5	3	7	2.62	2.86
-5	2	6	26.44	27.88	3	3	1	22.60	-22.26	-4	3	7	1.22	-1.43
-4	2	6	9.52	9.07	4	3	1	2.45	-2.38	-3	3	7	15.24	15.59
-3	2	6	16.77	18.01	5	3	1	26.41	-26.37	-2	3	7	0.75	-0.70
-2	2	6	0.94	-0.85	6	3	1	7.81	7.47	-1	3	7	11.21	-11.53
-1	2	6	13.17	13.73	7	3	1	15.92	-15.58	0	3	7	2.28	-1.62
0	2	6	1.87	1.83	8	3	1	2.40	2.41	1	3	7	16.77	-16.77
1	2	6	3.34	-3.59	9	3	1	3.40	-3.55	2	3	7	4.81	-5.04
2	2	6	1.03	0.64	-9	3	2	6.75	7.23	3	3	7	7.89	-7.88
3	2	6	13.76	-12.38	-9	2	6	2.07	2.07	4	3	7	3.65	3.62
4	2	6	3.05	-2.54	-7	3	2	9.00	8.78	-6	3	8	2.12	1.97
5	2	6	9.37	-9.39	-6	3	2	-4.05	-3.60	-7	3	8	1.84	-0.33
-6	2	6	1.92	0.21	-5	3	2	16.20	15.38	-8	3	8	1.00	0.64
-7	2	7	7.67	7.38	-4	3	2	1.92	-1.10	-9	3	8	9.38	-9.21
-8	2	7	5.79	-5.44	-3	3	2	6.40	6.05	-4	3	8	15.85	-15.88
-9	2	7	15.79	15.74	-2	3	2	0.79	-0.11	-3	3	8	2.11	1.93
-8	2	7	-11.26	-11.26	-1	3	2	7.40	-7.41	-2	3	8	12.18	-12.49
-7	2	7	12.01	12.10	0	3	2	1.89	-0.43	-1	3	8	4.23	-4.07
-6	2	7	4.07	3.99	1	3	2	9.95	-8.81	0	3	8	1.54	1.49
-5	2	7	5.32	-5.28	2	3	2	1.27	-0.61	1	3	8	4.23	-4.43
-4	2	7	0.61	0.36	3	3	2	29.60	-30.18	2	3	8	1.54	1.49

M	K	L	F0	FC	M	K	L	F0	FC	M	K	L	F0	FC
3	3	8	2.85	-2.99	-8	4	6	7.25	-6.91	-2	4	11	9.81	9.27
4	3	8	-1.92	-2.93	-7	4	5	2.36	-2.25	-1	4	11	5.62	-4.92
5	3	8	5.50	5.17	-6	4	6	15.46	-15.37	0	4	11	14.87	4.30
-7	3	9	8.90	-8.68	-5	4	6	3.43	-3.08	1	4	11	6.40	8.35
-6	3	9	1.41	-6.14	-4	4	6	18.61	-19.11	1	5	8	24.08	22.79
-5	3	9	16.23	-16.44	-3	4	6	7.24	-7.34	2	5	8	3.95	3.75
-4	3	9	2.95	-2.70	-2	4	6	12.11	-12.24	3	5	8	8.05	8.05
-3	3	9	15.61	-15.46	-1	4	6	0.79	-0.41	4	5	8	1.30	-1.38
2	3	9	2.65	-2.57	0	4	6	3.82	-2.78	5	5	8	3.70	-3.35
-1	3	9	2.61	2.38	1	4	6	2.64	-2.65	6	5	8	2.33	-1.77
0	3	9	1.71	-0.65	2	4	6	10.73	19.41	7	5	8	11.28	-11.24
1	3	9	7.55	7.52	3	4	6	9.61	9.29	8	5	8	1.52	0.99
2	3	9	0.19	6.45	4	4	6	10.73	19.49	-8	5	1	3.63	-3.08
3	3	9	11.29	10.80	5	4	6	1.50	-1.71	-7	5	1	25.39	24.20
4	3	9	0.66	0.54	6	4	6	11.42	11.36	-6	5	1	3.23	-2.04
-5	3	10	4.03	-4.18	7	4	6	1.58	0.77	-5	5	1	13.58	13.08
-6	3	10	2.11	-2.11	-8	5	5	10.54	-10.06	-4	5	1	12.30	11.42
-4	3	10	2.62	2.51	-7	4	5	4.23	-4.37	-3	5	1	2.21	-1.61
-3	3	10	7.39	7.08	-6	4	5	5.97	-5.04	-2	5	1	24.28	22.92
-2	3	10	1.27	-0.83	-5	4	5	2.30	-1.80	-1	5	1	2.47	2.25
-1	3	10	14.48	13.93	-4	4	5	3.36	-3.53	0	5	1	2.57	2.30
0	3	10	1.56	-0.26	-3	4	5	10.93	-10.31	1	5	1	3.04	-2.85
1	3	10	13.01	12.47	-2	4	5	16.20	16.02	2	5	1	9.97	-9.68
2	3	10	2.70	2.65	-1	4	5	7.91	-7.62	3	5	1	5.22	-5.02
3	3	10	7.30	7.19	0	4	5	23.27	23.65	4	5	1	5.79	5.77
-4	3	11	7.57	7.40	1	4	5	13.23	13.32	5	5	1	11.46	-11.22
-5	3	11	1.22	-1.35	2	4	5	16.60	17.67	6	5	1	9.49	-9.95
-6	3	11	13.16	13.01	3	4	5	1.54	0.92	7	5	1	2.14	-1.89
-7	3	11	1.92	-2.44	4	4	5	6.66	-6.72	8	5	1	1.94	-0.45
-1	3	11	7.34	7.67	5	4	5	0.71	-0.72	-8	5	2	16.14	16.55
1	3	11	1.62	-1.15	6	4	5	3.29	-3.44	-7	5	2	4.24	-4.03
1	3	11	1.52	-0.22	7	5	5	1.39	-1.37	-6	5	2	6.93	6.84
2	3	11	2.68	2.04	-8	4	6	1.50	1.46	-5	5	2	3.41	3.31
-3	3	12	2.14	2.50	-7	4	6	2.08	-1.13	-4	5	2	1.46	-1.19
-4	3	12	2.35	-2.85	-6	4	6	10.94	11.16	-3	5	2	22.56	-21.94
-1	3	12	3.00	-2.43	-5	4	6	2.00	-1.65	-2	5	2	1.56	-0.96
0	4	0	32.84	32.10	-4	4	6	19.55	20.32	-1	5	2	35.05	-34.39
1	4	0	29.58	28.65	-3	4	6	5.46	-5.33	0	5	2	14.80	-14.15
2	4	0	29.28	28.42	-2	4	6	17.66	18.26	1	5	2	11.80	-11.53
3	4	0	7.61	7.11	-1	4	6	14.88	-14.56	2	5	2	8.28	-8.52
4	4	0	7.66	7.41	0	4	6	6.78	7.14	3	5	2	0.94	-0.94
5	4	0	5.17	-8.16	1	4	6	7.21	7.18	4	5	2	1.46	0.51
6	4	0	5.11	-5.03	2	4	6	4.94	-5.26	5	4	2	2.35	2.78
7	4	0	2.81	2.61	3	4	6	3.08	2.71	6	5	2	2.78	-2.18
8	4	0	9.95	-10.10	4	4	6	11.20	-11.50	7	5	2	7.03	-6.63
9	4	0	-4.00	-4.44	5	4	6	1.67	-1.61	8	5	2	4.32	4.71
-9	4	1	1.09	-0.05	6	4	6	9.42	-9.39	-1	5	3	6.30	-6.12
-8	4	1	3.02	2.97	-7	4	7	11.33	11.20	-2	5	3	13.75	-13.62
-7	4	1	2.00	-1.94	-7	4	7	1.64	0.80	-3	5	3	3.26	3.33
-6	4	1	16.15	13.70	-6	4	7	11.52	13.68	-4	5	3	35.41	-35.16
-5	4	1	1.20	0.04	-5	4	7	3.86	3.41	-5	5	3	1.66	0.76
-4	4	1	26.83	26.64	-4	4	7	8.40	8.63	-3	5	3	21.97	-21.22
-3	4	1	9.76	-8.24	-3	4	7	1.64	1.84	-2	5	3	2.09	-1.94
-2	4	1	25.08	25.43	-2	4	7	2.90	-3.41	-1	5	3	2.42	-2.27
-1	4	1	12.78	-11.06	-1	4	7	4.61	4.23	0	5	3	1.44	-1.10
0	4	1	7.62	7.60	0	4	7	16.55	-16.89	1	5	3	9.87	9.78
1	4	1	1.68	-6.08	1	4	7	1.89	0.33	2	5	3	1.12	-0.57
2	4	1	11.80	-11.16	2	4	7	17.82	-17.57	3	5	3	11.18	11.92
3	4	1	2.51	2.98	3	4	7	2.03	-2.20	4	5	3	1.54	-1.81
4	4	1	19.03	-19.00	4	4	7	10.06	-10.14	5	5	3	9.07	9.70
5	4	1	1.68	1.02	5	4	7	2.38	3.44	6	5	3	1.70	1.50
6	4	1	15.01	-14.84	6	4	7	3.07	-2.13	7	5	3	1.54	-1.42
7	4	1	2.87	3.11	-7	4	8	1.71	-1.04	8	5	3	11.41	-11.81
8	4	1	7.55	-7.24	-6	4	8	8.66	-0.12	-8	5	4	12.76	-13.03
-9	4	2	7.82	2.56	-5	4	8	1.37	-0.34	-7	5	4	10.13	10.67
-8	4	2	13.26	13.10	-4	4	8	10.61	-10.70	-6	5	4	7.45	-7.33
-7	4	2	3.05	2.72	-3	4	8	3.46	-3.46	-5	5	4	1.94	-1.32
-6	4	2	18.07	17.78	-2	4	8	16.68	-19.00	-4	5	4	0.86	0.88
-5	4	2	4.76	4.52	-1	4	8	1.12	-0.50	-3	5	4	15.77	-15.74
-4	4	2	10.68	10.25	0	4	8	16.33	-16.72	-2	5	4	3.02	-3.33
-3	4	2	1.56	-0.98	1	4	8	2.33	2.36	-1	5	4	18.41	19.08
-2	4	2	6.53	-6.31	2	4	8	6.89	-6.74	0	4	4	9.92	-9.89
-1	4	2	9.54	8.94	3	4	8	9.40	-5.49	1	5	4	10.01	10.41
0	4	2	30.67	-30.85	4	4	8	3.53	3.77	2	5	4	3.84	4.14
1	4	2	12.66	12.46	5	4	8	2.22	-1.36	3	5	4	8.93	9.07
2	4	2	10.81	-11.05	6	4	8	0.30	-0.30	4	5	4	1.68	1.68
3	4	2	8.59	-8.45	-6	4	9	10.39	-10.34	5	5	4	7.21	7.22
4	4	2	16.15	-16.42	-5	4	9	2.15	-0.69	6	5	4	2.38	1.79
5	4	2	5.56	-5.51	-4	4	9	11.74	-11.54	7	5	4	17.06	17.27
6	4	2	1.07	-2.30	-3	4	9	4.07	-4.26	8	5	4	1.41	-1.09
7	4	2	4.79	5.03	-2	4	9	7.81	-7.88	-7	5	4	21.41	22.17
8	4	2	1.44	0.55	-1	4	9	3.37	-3.35	-6	5	4	4.35	4.36
9	4	2	6.07	5.26	0	4	9	1.24	-0.46	-5	5	4	5.12	-5.07
-9	4	3	2.03	-1.60	1	4	9	3.19	3.04	-4	5	4	3.70	-3.01
-8	4	3	1.87	-1.59	2	4	9	10.09	9.91	-3	5	4	9.83	9.83
-7	4	3	1.87	-1.08	3	4	9	5.68	5.50	-2	5	4	7.27	-6.97
-6	4	3	16.23	-16.25	4	4	9	10.59	-10.33	-1	5	4	2.83	-2.83
-5	4	3	1.03	-0.35	-6	4	10	5.26	-4.67	0	5	4	6.09	6.40
-4	4	3	32.37	-33.08	-5	4	10	2.29	-2.26	1	5	4	2.19	2.19
-3	4	3	12.21	11.52	-4	4	10	1.06	1.22	2	5	4	13.64	14.05
-2	4	3	29.55	-30.15	-3	4	10	2.68	-2.42	3	5	4	5.95	5.95
-1	4	3	6.25	-0.59	-2	4	10	8.65	8.76	4	5	4	1.41	-1.09
0	4	3	11.87	-11.27	-1	4	10	1.05	-1.38	5	5	4	3.70	-3.01
1	4	3	13.16	-12.85	0	4	10	11.79	11.55	6	5	4	9.25	9.25
2	4	3	7.19	7.52	1	4	10	1.46	1.42	7	5	4	2.83	-2.83
3	4	3	6.07	-5.84	2	4	10	9.48	9.22	-8	5	4	6.09	6.40
4	4	3	13.41	13.67	3	4	10	1.67	1.42	-7	5	4	2.19	2.19
5	4	3	2.69	-1.50	4	4	10	0.56	-0.50	-6	5	4	13.64	14.05
6	4	3	9.85	10.08	-4	4	11	10.77	10.42	-5	5	4	5.95	5.61
-7	4	4	3.26	3.27	-3	4	11	3.79	-3.94	-4	5	4		

P	K	L	FD	FC	M	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
-3	5	6	17.44	18.25	1	6	2	5.51	5.30	-1	6	9	5.79	-5.92
-2	5	6	4.12	-6.40	2	6	2	16.82	-18.36	0	6	9	1.32	6.39
-1	5	6	16.53	17.12	3	6	2	2.82	-2.65	1	6	9	1.75	0.90
0	5	6	3.23	2.92	4	6	2	14.23	-14.21	2	6	9	8.67	5.76
1	5	6	1.44	1.50	5	6	2	3.98	-3.98	3	6	9	-8.42	-8.21
2	5	6	6.43	-0.44	6	6	2	7.33	-7.83	-5	6	10	1.85	0.75
3	5	6	6.09	-6.18	7	6	2	0.56	-1.10	-4	6	10	0.83	1.45
4	5	6	6.87	-0.39	8	6	2	4.60	4.50	-3	6	10	1.32	-0.98
5	5	6	7.55	-7.49	9	6	2	5.45	-5.45	-2	6	10	10.38	10.27
6	5	6	1.87	0.63	-7	6	3	1.37	0.50	-1	6	10	2.72	2.23
-8	5	7	3.46	-2.84	-6	6	3	5.86	-5.85	0	6	10	15.75	15.58
-7	5	7	13.20	13.05	-5	6	3	12.36	-12.33	1	6	10	1.48	-0.19
-6	5	7	3.41	-3.40	-4	6	3	5.82	-5.84	2	6	10	10.61	10.58
-5	5	7	4.99	5.31	-3	6	3	2.21	2.06	-3	6	11	0.50	0.06
-4	5	7	6.65	6.89	-2	6	3	17.34	-17.06	-2	6	11	9.21	8.97
-3	5	7	1.35	0.87	-1	6	3	10.78	-10.21	-1	6	11	2.00	0.38
-2	5	7	3.10	-3.15	0	6	3	5.86	-5.89	0	6	11	4.54	4.25
-1	5	7	12.69	-12.68	1	6	3	10.44	9.85	1	7	0	19.92	14.76
0	5	7	1.68	-1.35	2	6	3	3.10	-3.18	2	7	0	1.25	-0.99
1	5	7	19.73	-20.11	3	6	3	2.62	2.39	3	7	0	16.63	15.83
2	5	7	3.10	-3.15	4	6	3	5.86	6.29	4	7	0	4.68	4.37
3	5	7	12.51	-12.77	5	6	3	1.09	-0.12	5	7	0	1.98	2.06
4	5	7	6.55	-6.45	6	6	3	8.28	8.20	6	7	0	1.85	-1.63
5	5	7	5.57	-5.57	7	6	3	4.85	-4.96	7	7	0	7.89	-7.25
6	5	7	2.60	-2.68	8	6	3	2.47	-2.48	8	7	0	1.95	-1.97
-7	5	8	3.91	4.14	-7	6	4	1.52	1.53	-8	7	1	2.26	-1.47
-6	5	8	0.79	1.36	-6	6	4	20.35	-20.71	-7	7	1	5.68	5.77
-5	5	8	4.74	-4.64	-5	6	4	1.48	-1.46	-6	7	1	6.76	-6.76
-4	5	8	1.98	-2.09	-4	6	4	13.12	-13.48	-5	7	1	12.89	12.84
-3	5	8	12.07	-12.05	-3	6	4	3.93	-3.91	-4	7	1	2.30	-1.41
-2	5	8	3.56	3.38	-2	6	4	7.15	-7.22	-3	7	1	27.37	26.03
-1	5	8	0.96	-19.77	-1	6	4	4.26	-4.26	-2	7	1	1.41	-1.51
0	5	8	1.98	0.94	0	6	4	9.23	-9.12	-1	7	1	7.89	7.85
1	5	8	13.43	-13.46	1	6	4	6.86	-6.90	0	7	1	1.73	0.97
2	5	8	0.75	-0.92	2	6	4	15.58	15.77	1	7	1	6.26	-4.49
3	5	8	3.51	-3.25	3	6	4	3.26	-3.40	2	7	1	2.82	2.47
4	5	8	2.30	-2.84	4	6	4	10.80	10.85	3	7	1	14.79	-14.21
5	5	8	5.04	4.86	5	6	4	1.50	2.06	4	7	1	0.71	-0.27
-6	5	9	1.39	1.11	6	6	4	5.86	6.17	5	7	1	20.56	-20.09
-5	5	9	9.40	-9.43	7	6	4	2.73	3.6	6	7	1	8.89	-3.73
-4	5	9	4.05	4.19	-6	6	5	9.44	-9.44	7	7	1	5.72	-5.81
-3	5	9	4.32	-4.55	-7	6	5	1.37	0.62	-8	7	2	1.64	1.59
-2	5	9	2.42	-2.44	-6	6	5	8.31	-8.46	-7	7	2	15.58	15.98
-1	5	9	3.79	-3.79	-5	6	5	1.52	0.96	-6	7	2	3.96	-3.96
0	5	9	0.75	-0.92	-4	6	5	4.29	4.52	-5	7	2	12.80	12.46
1	5	9	7.24	6.85	-3	6	5	2.84	-2.89	-4	7	2	1.90	1.23
2	5	9	1.58	-1.58	-2	6	5	18.60	18.47	-3	7	2	1.44	1.34
3	5	9	10.69	10.71	-1	6	5	2.84	-2.87	-2	7	2	2.74	2.77
4	5	9	0.66	-0.62	0	6	5	28.46	28.44	-1	7	2	14.76	-13.93
-6	5	10	3.34	-3.52	1	6	5	3.82	3.66	0	7	2	2.49	2.04
-5	5	10	2.66	-2.77	2	6	5	24.11	24.60	1	7	2	21.28	-20.53
-4	5	10	3.29	3.16	3	6	5	-4.07	-4.07	2	7	2	14.38	13.14
-3	5	10	5.04	4.91	4	6	5	2.32	2.27	3	7	2	1.54	0.12
-2	5	10	1.09	0.97	5	6	5	2.66	2.26	4	7	2	11.53	-11.64
-1	5	10	18.84	10.66	6	6	5	5.26	-6.37	5	7	2	1.75	-1.50
0	5	10	1.56	-0.89	6	6	5	1.12	-0.14	6	7	2	1.61	1.61
1	5	10	12.59	12.38	-7	6	6	2.95	-2.81	7	7	2	1.25	-0.69
2	5	10	1.37	0.97	-6	6	6	5.84	5.23	-8	7	3	1.94	0.96
3	5	10	4.78	4.68	-5	6	6	2.42	-2.30	-7	7	3	1.44	1.57
-4	5	11	1.52	0.17	-4	6	6	13.12	13.22	-6	7	3	6.87	-6.80
-3	5	11	9.87	9.55	-3	6	6	4.64	-4.68	-5	7	3	2.26	-2.30
-2	5	11	0.90	-0.37	-2	6	6	20.49	20.49	-4	7	3	15.18	-16.14
-1	5	11	6.42	8.44	-1	6	6	1.48	-1.28	-3	7	3	12.85	-12.35
0	5	11	1.50	1.37	0	6	6	6.75	6.77	-2	7	3	24.19	-23.73
1	5	11	2.75	2.67	1	6	6	3.45	3.44	-1	7	3	3.01	-2.65
2	5	11	36.99	36.65	2	6	6	4.18	-4.43	0	7	3	15.15	-14.76
3	5	11	4.31	3.63	3	6	6	10.97	-10.82	1	7	3	1.35	-0.74
4	5	11	29.65	28.63	4	6	6	3.68	-3.73	2	7	3	2.15	-1.69
5	5	11	1.73	0.21	5	6	6	1.73	-1.87	3	7	3	1.77	-0.37
6	5	11	7.63	7.45	6	6	6	12.60	-12.28	4	7	3	12.09	12.35
7	5	11	0.89	-0.39	-7	6	7	4.48	-4.64	5	7	3	1.64	0.03
8	5	11	1.37	-0.13	-5	6	7	2.95	-2.70	6	7	3	10.10	10.59
-6	6	1	9.30	-9.64	-4	6	7	4.53	4.33	-8	7	4	1.82	2.45
-5	6	1	2.00	2.07	-3	6	7	2.03	2.30	-7	7	4	6.25	-6.21
-4	6	1	3.38	-2.99	-2	6	7	1.15	-0.64	-6	7	4	21.77	-22.10
-3	6	1	7.33	6.68	-1	6	7	1.50	0.92	-5	7	4	2.22	2.13
-2	6	1	4.25	-4.19	0	6	7	10.11	-9.99	-4	7	4	9.84	-10.06
-1	6	1	11.97	11.97	1	6	7	1.25	-0.78	-3	7	4	5.07	-5.03
0	6	1	10.09	9.42	2	6	7	14.35	-14.42	-2	7	4	3.42	-3.13
1	6	1	29.56	28.68	3	6	7	1.60	0.73	-1	7	4	4.39	0.24
2	6	1	3.32	3.10	4	6	7	1.58	-9.52	0	7	4	8.28	8.18
3	6	1	12.91	12.84	5	6	7	1.20	-1.65	1	7	4	17.42	17.47
4	6	1	1.79	1.87	-7	6	7	2.36	-2.08	2	7	4	1.00	0.81
5	6	1	10.08	-9.43	-6	6	8	2.74	-2.82	3	7	4	10.74	11.08
6	6	1	7.35	6.97	-5	6	8	3.25	3.16	4	7	4	8.99	8.66
7	6	1	19.70	-19.70	-4	6	8	7.70	-6.10	5	7	4	4.32	-3.95
8	6	1	2.09	-1.21	-3	6	8	2.03	-0.95	6	7	5	1.22	0.38
9	6	1	18.94	-18.71	-2	6	8	13.75	-13.98	-7	7	5	1.12	-1.31
-7	6	2	1.87	-1.79	-1	6	8	3.59	-3.14	-6	7	5	3.44	-3.47
-6	6	2	14.49	14.54	0	6	8	16.38	-16.57	-5	7	5	9.26	-9.28
-5	6	2	6.39	-6.38	1	6	8	1.77	-1.00	-4	7	5	1.03	-0.29
-4	6	2	11.34	11.17	2	6	8	1.56	-0.97	-3	7	5	13.94	14.15
-3	6	2	7.80	7.66	3	6	8	2.06	-1.76	-2	7	5	8.15	8.15
-2	6	2	4.10	-4.06	-5	6	9	2.46	1.09	-1	7	5	13.65	13.71
-1	6	2	6.62	-6.54	-4	6	9	9.80	-9.86	0	7	5	1.52	-0.71
0	6	2	1.60	-0.71	-3	6	9	1.27	-1.94	1	7	5	14.92	15.14
1	6	2	21.49	-20.37	-2	6	9	3.69	-3.88	2	7	5	1.82	1.48

M	K	L	FO	FC	M	K	L	FO	FC	M	K	L	FO	FC
5	7	5	0.90	-0.82	2	8	3	5.41	-5.45	-2	9	2	1.32	0.58
6	7	5	1.83	-0.71	3	8	3	4.36	-4.41	-1	9	2	7.70	-7.59
-7	7	6	1.40	3.02	4	8	3	7.72	7.87	0	9	2	2.24	-2.09
-6	7	6	3.03	-2.06	5	8	3	2.00	-1.97	1	9	2	15.95	-15.47
-5	7	6	13.62	14.13	6	8	3	8.60	9.05	2	9	2	8.54	-8.38
-4	7	6	3.81	-3.39	-7	8	4	1.48	1.53	3	9	2	11.92	-11.61
-3	7	6	20.99	21.47	-8	8	4	13.45	-13.45	4	9	2	1.35	-1.88
-2	7	6	2.17	1.22	-5	8	4	1.35	-1.37	-2	9	2	11.03	-11.46
-1	7	6	4.77	4.53	-4	8	4	19.66	-19.78	6	9	2	2.07	-1.83
0	7	6	11.70	1.18	-3	8	4	2.17	2.10	-7	9	3	2.13	-0.21
1	7	6	3.94	-3.55	-2	8	4	3.63	-3.74	-6	9	3	1.27	-1.74
2	7	6	1.90	1.12	-1	8	4	1.17	0.73	-5	9	3	6.67	-7.82
3	7	6	0.31	-0.50	0	8	4	6.85	7.12	-4	9	3	1.58	1.60
4	7	6	4.06	1.44	1	8	4	3.89	-3.76	-3	9	3	13.38	-13.36
5	7	6	10.51	-10.77	2	8	4	13.96	13.37	-2	9	3	10.77	-10.77
-7	7	7	11.40	12.03	3	8	4	1.46	-0.59	-1	9	3	16.07	-15.06
-6	7	7	4.18	-4.31	4	8	4	19.23	19.20	0	9	3	1.70	1.63
-5	7	7	7.24	7.66	5	8	4	1.80	0.53	1	9	3	8.62	-8.60
-4	7	7	2.89	2.58	6	8	4	9.84	9.65	2	9	3	3.11	-3.57
-3	7	7	5.26	5.24	-7	8	5	1.00	-1.46	3	9	3	1.66	0.67
-2	7	7	1.68	1.02	-6	8	5	0.37	-0.80	4	9	3	2.33	2.12
-1	7	7	8.63	-8.63	-5	8	5	1.66	0.36	5	9	3	7.18	7.57
0	7	7	2.50	2.41	-4	8	5	3.20	3.23	6	9	3	1.17	0.17
1	7	7	13.18	-13.17	-3	8	5	1.66	-0.61	-7	9	4	8.98	-9.19
2	7	7	5.49	5.11	-2	8	5	9.62	9.17	-6	9	4	1.89	-2.19
3	7	7	10.85	-10.88	-1	8	5	1.64	-1.14	-5	9	4	20.15	-20.47
4	7	7	1.44	-0.07	0	8	5	7.63	7.31	-4	9	4	2.76	-3.02
5	7	7	6.55	-6.86	1	8	5	1.62	-0.44	-3	9	4	8.01	-7.87
-7	7	8	1.00	-0.24	2	8	5	16.13	16.42	-2	9	4	1.48	-0.99
-6	7	8	4.44	-4.49	3	8	5	1.12	-0.48	-1	9	4	6.08	-6.08
-5	7	8	2.82	-2.12	4	8	5	3.62	3.83	0	9	4	2.12	-2.40
-4	7	8	14.00	-14.37	5	8	5	1.52	1.08	1	9	4	10.84	10.82
-3	7	8	-2.88	-4.48	-6	8	5	1.49	-1.37	2	9	4	1.30	-1.35
-2	7	8	15.37	-15.95	-5	8	6	6.08	0.30	3	9	4	14.41	14.59
-1	7	8	3.12	-3.00	-4	8	6	1.75	-0.92	4	9	4	1.97	1.87
0	7	8	8.87	-8.57	-3	8	6	20.54	21.23	5	9	4	6.84	5.86
1	7	8	-2.08	1.84	-2	8	6	2.78	-2.78	-6	9	5	1.70	-1.70
2	7	8	2.05	1.81	-1	8	6	20.84	21.14	-5	9	5	2.65	-2.66
3	7	8	1.87	-1.36	0	8	6	1.97	1.76	-4	9	5	1.00	-2.03
4	7	8	-11.77	-12.11	1	8	6	1.71	-0.55	-3	9	5	7.78	-7.78
-7	7	9	1.30	1.40	1	8	6	1.06	0.21	-2	9	5	3.15	-3.12
-6	7	9	6.37	-6.44	2	8	6	2.08	-1.74	-1	9	5	17.59	17.51
-5	7	9	5.01	-4.83	3	8	6	1.17	-0.72	0	9	5	2.14	-1.71
-4	7	9	3.44	-3.75	4	8	6	7.27	7.15	-1	9	5	15.45	-15.45
-3	7	9	1.64	1.06	5	8	6	1.25	-1.41	2	9	5	5.86	5.83
-2	7	9	6.75	4.40	-6	8	7	0.58	0.43	3	9	5	12.41	12.66
-1	7	9	0.39	0.14	-5	8	7	1.71	0.93	4	9	5	4.46	4.48
0	7	9	9.87	9.50	-4	8	7	7.36	7.36	5	9	5	2.55	-2.55
1	7	10	1.60	-1.12	-3	8	7	2.92	1.87	-6	9	6	1.50	-0.11
2	7	10	5.85	5.99	-2	8	7	3.07	-3.30	-5	9	6	8.98	9.44
3	7	10	1.50	-1.50	-1	8	7	-2.85	3.08	-4	9	6	1.84	-1.84
4	7	10	9.12	9.14	0	8	7	9.23	-9.21	-3	9	6	17.65	-17.62
5	7	10	0.62	0.44	1	8	7	2.33	-1.66	-2	9	6	2.45	-2.43
6	8	0	3.88	1.62	2	8	7	13.04	-13.30	-1	9	6	7.55	8.02
7	8	0	0.18	0.00	3	8	7	2.93	-2.92	0	9	6	2.69	-2.69
8	8	0	19.53	18.72	4	8	7	13.41	-13.32	1	9	6	1.79	-1.88
9	8	0	1.06	-0.42	-5	8	8	3.52	2.83	2	9	6	1.39	0.98
0	8	0	6.31	5.97	-4	8	8	8.10	-8.26	3	9	6	7.98	-7.98
1	8	0	0.94	0.44	-3	8	8	3.32	3.33	4	9	6	1.15	0.38
2	8	0	8.34	-8.54	-2	8	8	15.11	-14.99	-5	9	7	3.47	3.29
3	8	0	2.19	1.73	-1	8	8	1.71	0.49	-4	9	7	1.79	-2.03
4	8	1	1.94	-0.79	0	8	8	11.55	-11.79	-3	9	7	3.67	4.34
5	8	1	10.63	10.49	1	8	8	1.58	-1.80	-2	9	7	1.89	-0.24
6	8	1	2.83	-1.46	2	8	8	1.32	-0.10	-1	9	7	4.80	-5.06
7	8	1	25.21	24.26	3	8	8	2.83	-2.69	0	9	7	1.50	0.22
8	8	1	11.00	-11.99	-4	8	9	12.74	-12.22	-1	9	7	18.54	-18.53
9	8	1	24.96	24.18	-3	8	9	1.52	2.17	2	9	7	3.21	-3.38
-7	8	1	3.70	3.53	-2	8	9	1.75	-1.90	3	9	7	9.39	-9.57
-6	8	1	8.79	8.52	-1	8	9	0.61	-0.04	-4	9	8	2.80	1.98
-5	8	1	1.12	0.17	0	8	9	1.54	0.53	-3	9	8	15.60	-15.14
-4	8	1	8.38	-7.94	1	8	9	2.51	-2.19	-2	9	8	4.76	5.21
-3	8	1	1.44	-1.61	2	8	9	6.95	7.26	-1	9	8	18.04	-18.74
-2	8	1	15.60	-15.12	-2	8	10	5.78	6.10	0	9	8	8.87	8.42
-1	8	1	2.63	-2.39	-1	8	10	1.80	-0.25	1	9	8	5.98	-5.98
0	8	1	13.20	-12.96	1	9	8	19.97	19.00	2	9	8	2.86	-2.95
1	8	1	1.85	-0.55	2	9	8	1.70	4.54	-3	9	9	5.50	-5.41
2	8	1	-1.00	0.08	3	9	8	15.11	12.56	-2	9	9	9.49	-9.49
3	8	2	11.93	11.58	4	9	8	3.86	3.71	-1	9	9	1.71	-1.82
4	8	2	2.15	2.43	5	9	8	1.41	-0.52	0	9	9	1.85	-1.56
5	8	2	9.93	9.70	6	9	8	1.60	1.89	0	10	0	18.75	18.13
6	8	2	3.58	3.46	7	9	8	0.86	-0.23	1	10	0	1.82	-1.82
7	8	2	0.85	-0.91	-7	9	1	2.73	2.60	2	10	0	17.64	17.20
8	8	2	4.82	4.56	-6	9	1	3.27	2.86	3	10	0	4.37	4.14
9	8	2	18.67	-17.64	-5	9	1	7.22	6.84	4	10	0	5.56	5.38
-7	8	2	2.74	-2.17	-4	9	1	4.24	-3.79	5	10	0	3.17	3.23
-6	8	2	15.38	-14.83	-3	9	1	22.23	21.90	6	10	0	3.33	-3.20
-5	8	2	5.12	-5.17	-2	9	1	3.63	-3.53	-6	10	1	8.04	8.05
-4	8	2	22.99	-22.63	-1	9	1	12.15	11.83	-5	10	1	1.97	-1.95
-3	8	2	2.22	-2.88	0	9	1	4.83	4.35	-4	10	1	9.40	8.80
-2	8	2	6.74	-4.67	1	9	1	1.97	1.10	-3	10	1	8.25	-7.66
-1	8	2	0.83	-0.86	2	9	1	2.55	2.29	-2	10	1	15.71	15.19
0	8	2	0.35	0.35	3	9	1	11.72	-11.52	-1	10	1	2.03	2.03
1	8	3	3.99	-4.12	4	9	1	1.20	0.72	0	10	1	5.06	4.95
2	8	3	2.54	2.71	5	9	1	18.62	-18.79	1	10	1	2.12	2.72
3	8	3	14.95	-15.17	6	9	1	1.90	1.49	2	10	1	11.25	-9.99
4	8	3	6.27	6.29	-7	9	1	10.87	11.04	-3	10	1	4.22	-4.41
5	8	3	17.38	-17.40	-6	9	2	1.68	1.99	4	10	1	9.38	-9.17
6	8	3	0.75	1.09	-5	9	2	6.25	6.12	5	10	1	1.37	0.88
7	8	3	21.87	-21.27	-4	9	2	-1.98	-1.66	6	10	1	10.47	-10.13
8	8	3	3.61	-3.42	-3	9	2	2.82	0.98	-6	10	2	9.67	10.88

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-5	10	2	2.15	2.10	2	11	3	4.87	-5.18
-4	10	2	6.67	6.91	3	11	3	1.75	-0.26
-3	10	2	2.54	2.63	4	11	3	2.46	-3.03
-2	10	2	7.04	-6.78	-5	11	4	6.98	-9.35
-1	10	2	3.01	-3.20	-4	11	4	1.22	-1.90
0	10	2	19.62	-19.32	-3	11	4	4.50	-4.14
1	10	2	1.25	-1.27	-2	11	4	1.27	0.35
2	10	2	14.86	-14.39	-1	11	4	1.89	-1.05
3	10	2	2.51	-1.58	0	11	5	1.92	-0.73
4	10	2	0.63	-0.46	1	11	4	9.17	9.59
5	10	2	1.64	-1.03	2	11	4	2.60	-2.75
-6	10	3	1.70	-1.75	3	11	4	11.94	12.06
-5	10	3	2.42	-2.09	4	11	4	0.19	0.39
-4	10	3	7.93	-7.60	-4	11	5	1.56	-0.30
-3	10	3	1.12	0.21	-3	11	5	3.99	3.70
-2	10	3	14.53	-14.44	-2	11	5	1.85	1.32
-1	10	3	4.26	-4.23	-1	11	5	12.44	12.03
0	10	3	24.63	-24.77	0	11	5	1.79	-1.33
1	10	3	7.39	-7.37	1	11	5	12.34	12.63
2	10	3	4.64	-4.72	2	11	5	4.40	-4.19
3	10	3	2.29	-2.51	3	11	5	4.75	4.69
4	10	3	5.60	6.04	-4	11	6	2.00	-1.19
5	10	3	1.77	-0.40	-2	11	6	6.17	6.64
-6	10	4	10.48	-10.27	-1	11	6	9.50	10.00
-5	10	4	1.75	-1.52	0	11	6	1.89	1.51
-4	10	4	10.31	-10.20	1	11	6	2.98	2.92
-3	10	4	2.33	-2.21	2	11	6	1.12	-1.32
-2	10	4	7.55	-7.52	-3	11	7	2.86	1.08
-1	10	4	1.68	-0.42	-2	11	7	2.87	3.39
0	10	4	3.52	3.49	-1	11	7	6.91	-6.94
1	10	4	1.68	1.50	0	11	7	1.71	0.68
2	10	4	3.46	9.63	0	12	0	15.20	15.55
3	10	4	3.02	3.99	1	12	0	6.41	-6.47
4	10	4	9.41	9.14	2	12	0	11.81	12.03
5	10	4	1.27	0.74	3	12	0	1.98	1.10
-5	10	5	1.77	-2.17	4	12	0	2.21	2.14
-4	10	5	4.73	5.08	-4	12	1	11.13	11.63
-3	10	5	2.89	-2.72	-3	12	1	1.30	0.17
-2	10	5	9.75	10.12	-2	12	1	11.81	11.06
-1	10	5	3.03	-3.28	-1	12	1	5.06	5.55
0	10	5	16.21	16.30	0	12	1	6.60	6.02
1	10	5	1.32	0.10	1	12	1	4.58	4.58
2	10	5	15.56	15.85	2	12	1	6.24	-4.22
3	10	5	5.54	5.94	3	12	1	3.60	3.24
4	10	5	2.49	2.09	4	12	1	10.29	-10.45
-5	10	6	3.34	-3.04	-4	12	2	4.96	5.09
-4	10	6	8.71	8.59	-3	12	2	1.12	1.36
-3	10	6	4.18	-4.06	-2	12	2	2.98	-3.20
-2	10	6	12.56	12.97	-1	12	2	1.46	-2.12
-1	10	6	1.75	1.62	0	12	2	0.30	-0.58
0	10	6	2.18	2.17	1	12	2	1.62	-1.26
1	10	6	1.95	0.41	2	12	2	12.55	-12.25
2	10	6	4.78	-4.97	3	12	2	3.77	3.89
3	10	6	1.39	0.40	4	12	2	10.47	-10.69
-4	10	7	4.27	3.86	-4	12	3	10.22	-10.50
-3	10	7	1.50	-0.71	-3	12	3	1.70	-0.66
-2	10	7	2.62	-2.75	-2	12	3	10.98	-11.19
-1	10	7	2.90	2.51	-1	12	3	2.28	2.47
0	10	7	9.71	-9.81	0	12	3	9.04	-8.90
1	10	7	1.75	1.62	1	12	3	1.80	-1.07
2	10	7	11.78	-11.97	2	12	3	3.34	-3.00
-3	10	8	1.27	1.14	3	12	3	1.77	0.05
-2	10	8	11.72	-12.15	-4	12	4	11.28	-11.46
-1	10	8	1.15	0.81	-3	12	4	6.16	-6.32
0	10	8	15.46	-15.89	-2	12	4	5.50	-5.07
1	10	8	4.60	-4.79	-1	12	4	2.69	-3.36
2	11	0	15.62	15.53	0	12	4	5.63	5.51
3	11	0	5.33	-5.16	1	12	4	2.14	-1.50
4	11	0	4.21	3.95	2	12	4	8.52	8.89
5	11	0	1.48	0.87	-3	12	5	1.09	-0.06
-5	11	0	0.83	-0.92	-2	12	5	9.60	9.82
-4	11	1	8.48	8.65	-1	12	5	1.95	1.54
-3	11	1	3.20	-3.42	0	12	5	12.49	12.63
-2	11	1	13.89	14.53	1	12	5	4.05	-4.19
-1	11	1	5.11	5.91	-1	12	6	7.21	7.33
0	11	1	11.29	11.39	1	13	0	9.93	10.34
1	11	1	1.97	2.20	2	13	0	1.37	0.29
2	11	1	2.12	2.09	3	13	0	6.96	7.21
3	11	1	0.94	0.25	-3	13	1	10.63	11.53
4	11	1	6.01	-5.77	-2	13	1	1.90	1.36
5	11	1	1.15	-0.32	-1	13	1	3.20	2.40
-5	11	1	8.53	-8.76	0	13	1	1.80	1.40
-4	11	2	5.78	5.68	1	13	1	1.89	-1.82
-3	11	2	2.95	3.31	2	13	1	2.30	2.30
-2	11	2	1.20	-0.14	-2	13	2	1.58	1.26
-1	11	2	3.67	3.77	-1	13	2	5.29	-5.21
0	11	2	9.78	-9.78	0	13	2	1.97	1.58
1	11	2	1.41	0.46	1	13	2	9.71	-10.07
2	11	2	19.75	-19.57	2	13	2	1.95	-0.50
3	11	2	1.71	-1.27	2	13	3	1.90	0.82
4	11	2	9.01	-9.00	-1	13	3	8.75	-9.07
5	11	2	2.35	1.75	0	13	3	1.50	-1.61
-5	11	2	5.01	-5.10					
-4	11	3	3.90	-4.01					
-3	11	3	0.97	1.14					
-2	11	3	9.79	-10.23					
-1	11	3	1.94	2.35					
0	11	3	18.76	-18.63					
1	11	3	2.05	-1.90					
2	11	3	10.60	-10.76					

16. Strukturfaktoren des (NH₄)₂TiCl₆

H	K	L	F ₀	F _C	H	K	L	F ₀	F _C	H	K	L	F ₀	F _C
2	0	0	14.71	17.46	2	14	0	26.44	26.13	11	1	1	7.87	8.02
4	0	0	9.44	-4.16	4	14	0	14.51	14.19	12	1	1	1.14	0.87
6	0	0	4.71	43.63	6	14	0	7.17	1.39	13	1	1	7.14	-6.79
8	0	0	12.21	17.56	8	14	0	16.64	16.40	14	1	1	2.47	2.82
10	0	0	7.51	17.51	10	14	0	14.47	14.51	2	2	1	41.96	43.06
12	0	0	25.11	24.81	12	14	0	3.46	3.34	2	2	1	-1.41	-1.41
14	0	0	1.1	7.41	2	15	0	15.54	-16.57	2	1	1	1.70	-1.70
2	1	0	22.11	21.16	4	16	0	23.18	23.43	4	2	1	3.61	-3.71
4	1	0	37.12	-79.62	6	16	0	1.15	-0.22	6	2	1	35.43	36.13
6	1	0	1.37	1.83	8	16	0	9.02	-8.44	8	2	1	6.54	-6.54
8	1	0	5.45	5.04	10	16	0	8.81	8.34	7	2	1	27.71	26.38
10	1	0	10.54	-10.59	12	16	0	2.63	-2.80	8	2	1	0.50	-0.03
12	1	0	1.37	0.64	14	16	0	4.63	4.5	9	2	1	1.06	-1.26
14	1	0	6.05	6.32	2	16	0	7.69	7.82	10	2	1	2.49	-2.41
2	2	0	33.32	39.94	4	16	0	2.45	2.26	11	2	1	20.33	21.46
4	2	0	21.57	21.58	6	16	0	28.43	27.19	12	2	1	8.15	-8.17
6	2	0	3.33	-2.32	8	16	0	6.47	6.62	13	2	1	13.01	13.49
8	2	0	17.10	16.72	10	16	0	5.72	5.72	14	2	1	1.45	0.10
10	2	0	17.41	17.73	12	16	0	17.30	18.03	0	3	1	1.80	0.67
12	2	0	6.11	6.28	2	17	0	8.91	9.29	1	3	1	27.18	28.13
14	2	0	12.75	13.71	4	17	0	10.87	-11.27	2	3	1	0.75	-0.08
2	3	0	23.13	-21.72	6	17	0	2.92	2.91	3	3	1	2.95	-2.33
4	3	0	3.14	1.43	8	17	0	7.69	7.24	4	3	1	3.07	-2.87
6	3	0	1.73	-1.21	10	17	0	11.60	-12.43	5	3	1	25.29	-23.75
8	3	0	3.25	2.38	12	17	0	1.77	-1.56	6	3	1	1.20	0.38
10	3	0	12.53	12.74	0	18	0	12.40	-11.61	7	3	1	19.75	18.72
12	3	0	2.55	-3.23	2	18	0	19.10	19.45	8	3	1	4.66	-4.72
14	3	0	3.00	3.10	4	18	0	14.51	14.75	9	3	1	7.56	-6.97
2	4	0	41.23	53.24	6	18	0	2.15	-2.93	10	3	1	4.76	-4.67
4	4	0	16.61	16.58	8	18	0	14.60	14.59	11	3	1	14.83	-14.32
6	4	0	11.02	11.53	10	18	0	13.26	13.13	12	3	1	1.90	0.97
8	4	0	43.89	42.58	2	19	0	6.41	-6.10	13	3	1	7.74	-7.48
10	4	0	6.32	5.81	4	19	0	7.56	7.50	14	3	1	3.23	3.10
12	4	0	6.15	6.05	6	19	0	1.50	-0.28	1	4	1	10.27	10.36
14	4	0	22.12	22.62	8	19	0	5.44	5.95	2	4	1	0.75	-0.75
2	5	0	4.75	5.08	10	19	0	9.93	10.36	3	4	1	38.34	35.40
4	5	0	5.21	8.14	12	19	0	29.73	28.96	4	4	1	1.90	1.44
6	5	0	41.20	-11.88	2	20	0	10.83	10.44	5	4	1	6.52	5.67
8	5	0	1.14	1.83	4	20	0	5.67	5.67	6	4	1	7.24	-6.55
10	5	0	26.10	26.23	6	20	0	27.74	27.08	7	4	1	11.54	11.01
12	5	0	23.47	-20.19	8	20	0	1.15	0.62	8	4	1	0.66	-0.18
14	5	0	8.23	8.23	10	20	0	2.88	2.04	9	4	1	28.30	28.00
2	6	0	6.33	6.58	2	21	0	4.48	4.39	10	4	1	0.47	-0.27
4	6	0	1.17	0.13	4	21	0	14.41	-14.63	11	4	1	3.15	3.48
6	6	0	27.37	26.53	6	21	0	10.85	11.56	12	4	1	1.60	0.94
8	6	0	40.76	40.86	8	21	0	12.07	-12.68	13	4	1	7.56	7.57
10	6	0	5.74	-4.87	10	22	0	2.83	-2.24	14	4	1	1.20	2.00
12	6	0	23.97	23.19	2	22	0	14.61	15.10	0	5	1	1.15	0.37
14	6	0	29.54	21.85	4	22	0	17.25	17.74	1	5	1	12.92	-21.70
2	7	0	1.45	1.45	6	22	0	-3.64	2	2	5	1	22.76	22.40
4	7	0	13.44	13.33	8	22	0	11.01	11.36	3	5	1	0.37	-0.44
6	7	0	6.73	-6.72	10	22	0	10.44	10.68	4	5	1	1.44	-2.11
8	7	0	7.08	6.17	2	23	0	6.49	-6.70	5	5	1	21.71	22.41
10	7	0	3.32	-3.32	4	23	0	4.84	-4.32	6	5	1	1.63	-1.63
12	7	0	11.13	-10.74	6	23	0	1.50	-1.38	7	5	1	11.91	-12.10
14	7	0	19.21	19.21	8	23	0	2.02	-2.77	8	5	1	3.76	-3.86
2	8	0	7.1	-1.60	10	24	0	20.67	20.67	9	5	1	2.46	2.32
4	8	0	2.33	-2.94	12	24	0	6.40	6.19	10	5	1	0.61	0.83
6	8	0	12.50	11.77	4	24	0	8.37	8.25	11	5	1	8.31	7.68
8	8	0	16.54	17.30	6	24	0	18.41	17.74	12	5	1	1.32	0.56
10	8	0	23.74	23.51	8	24	0	4.96	4.76	13	5	1	6.26	-5.90
12	8	0	45.07	43.04	2	25	0	9.75	8.87	14	5	1	1.48	-0.13
14	8	0	8.90	8.45	4	25	0	10.84	-10.54	1	6	1	30.18	33.04
2	9	0	6.07	5.80	6	25	0	1.35	-1.22	2	6	1	9.71	9.40
4	9	0	17.24	17.43	8	25	0	3.10	2.27	3	6	1	13.30	18.86
6	9	0	5.01	5.95	10	26	0	10.00	-10.30	4	6	1	5.72	5.62
8	9	0	9.52	9.38	2	26	0	14.42	14.17	5	6	1	36.95	36.67
10	9	0	16.57	-15.95	4	26	0	14.71	14.57	6	6	1	15.64	-14.57
12	9	0	1.00	-0.04	6	26	0	1.82	-0.63	7	6	1	21.38	21.27
14	9	0	9.14	8.20	2	27	0	8.57	-8.07	8	6	1	1.41	-1.21
2	10	0	15.36	-15.23	4	27	0	6.55	6.05	9	6	1	2.99	1.53
4	10	0	3.42	3.25	6	27	0	1.83	1.4	10	6	1	1.27	0.68
6	10	0	3.03	3.65	8	28	0	17.74	17.81	11	6	1	20.24	20.28
8	10	0	11.71	-36.35	2	28	0	3.83	3.54	12	6	1	4.07	4.06
10	10	0	26.81	26.96	4	28	0	4.70	4.84	13	6	1	10.90	11.32
12	10	0	35.70	37.16	6	28	0	4.50	4.50	14	6	1	2.73	-2.54
14	10	0	6.05	-5.85	1	0	1	16.31	15.52	0	7	1	5.80	6.04
2	11	0	24.55	23.62	2	0	1	1.48	1.43	1	7	1	19.50	21.11
4	11	0	19.01	19.01	3	0	1	4.76	4.76	2	7	1	7.81	-7.96
6	11	0	3.95	-2.09	4	0	1	16.46	-15.64	3	7	1	1.58	-1.58
8	11	0	11.13	-12.02	5	0	1	3.44	9.47	4	7	1	8.50	8.32
10	11	0	23.34	25.10	6	0	1	1.27	0.92	5	7	1	22.32	-22.43
12	11	0	15.73	15.59	7	0	1	17.40	17.40	6	7	1	2.06	-2.06
14	11	0	11.28	-11.33	8	0	1	4.13	3.67	7	7	1	17.90	17.24
2	12	0	11.33	11.89	9	0	1	27.67	26.73	8	7	1	5.11	-4.99
4	12	0	1.44	0.41	10	0	1	3.65	-3.83	9	7	1	2.75	-2.26
6	12	0	46.94	53.41	11	0	1	6.05	6.50	10	7	1	5.64	-5.64
8	12	0	8.37	8.94	12	0	1	3.25	3.64	11	7	1	13.54	-13.70
10	12	0	11.59	11.49	13	0	1	8.60	4.32	12	7	1	1.37	1.66
12	12	0	33.78	32.77	14	0	1	1.44	-1.57	13	7	1	6.67	7.24
14	12	0	14.23	14.39	1	1	1	25.11	-25.08	14	7	1	5.54	-5.17
2	13	0	9.57	9.61	2	1	1	1.46	-0.95	1	8	1	6.75	7.19
4	13	0	15.16	15.04	3	1	1	1.48	0.43	2	8	1	3.15	-3.39
6	13	0	19.79	19.51	4	1	1	23.88	23.88	3	8	1	41.40	41.40
8	13	0	5.11	-5.14	5	1	1	17.49	16.57	4	8	1	5.07	-5.20
10	13	0	9.34	9.35	6	1	1	1.30	-1.02	5	8	1	6.15	6.20
12	13	0	7.31	-6.13	7	1	1	19.75	-10.70	6	8	1	5.71	4.36
14	13	0	6.78	-6.95	8	1	1	1.41	-1.13	7	8	1	5.47	5.47
2	14	0	1.77	1.40	9	1	1	1.97	2.04	8	8	1	7.67	-2.19
4	14	0	9.52	-9.10	10	1	1	2.01	-1.31	9	8	1	29.67	29.76

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
11	8	1	7.32	4.09	2	14	1	2.83	-7.82	5	24	1	8.51	7.74
11	8	1	7.22	1.83	3	14	1	20.73	21.82	6	25	1	1.23	-2.25
12	9	1	1.94	5.88	4	16	1	1.73	1.51	7	27	1	5.31	-5.92
13	8	1	6.78	5.81	5	16	1	4.62	4.35	1	28	1	13.17	12.92
14	9	1	3.05	3.28	6	16	1	3.34	3.32	2	28	1	1.10	-0.90
14	9	1	3.87	3.11	7	16	1	10.80	10.80	3	28	1	3.56	3.56
1	3	1	17.13	-13.52	8	16	1	3.84	2.64	4	26	1	2.57	-2.27
2	3	1	10.08	10.72	9	16	1	17.81	18.19	5	26	1	12.39	12.42
3	3	1	2.21	2.15	10	16	1	1.30	-1.43	6	26	1	0.73	0.26
4	9	1	-1.50	-1.54	11	16	1	1.17	1.72	7	26	1	4.13	4.52
5	3	1	18.94	18.57	12	16	1	1.03	0.93	8	27	1	3.64	3.09
6	3	1	2.65	-2.43	10	17	1	-4.64	4.87	1	27	1	6.58	6.03
7	9	1	15.81	-15.14	11	17	1	-14.54	14.54	2	27	1	2.51	1.99
8	9	1	0.75	1.11	2	17	1	0.18	0.18	3	27	1	1.37	-0.01
9	9	1	1.33	0.86	3	17	1	1.15	-0.59	4	27	1	4.94	-5.24
10	9	1	4.34	3.36	4	17	1	3.64	3.63	5	27	1	6.86	-6.29
11	9	1	10.30	10.72	5	17	1	12.73	12.66	6	27	1	2.55	-1.29
12	9	1	1.15	0.25	6	17	1	2.75	2.95	1	28	1	1.59	1.20
13	9	1	6.75	-6.56	7	17	1	3.37	-3.36	2	28	1	1.37	-1.23
14	9	1	2.03	-2.15	8	17	1	1.95	1.76	3	28	1	15.15	15.18
1	10	1	27.13	30.69	9	17	1	1.73	1.81	4	28	1	1.35	-0.04
2	10	1	1.03	0.66	10	17	1	0.43	0.86	5	29	1	2.41	1.58
3	10	1	4.44	2.98	11	17	1	7.83	7.39	6	29	1	8.20	-3.12
4	10	1	6.02	-5.87	12	17	1	1.70	-0.80	7	29	1	1.95	0.79
5	10	1	23.13	23.13	13	17	1	23.10	23.10	8	29	1	2.23	1.31
6	10	1	7.13	-6.77	2	18	1	2.63	2.82	9	30	0	17.53	36.84
7	10	1	19.19	19.31	3	18	1	1.64	0.67	1	30	2	4.39	-4.54
8	10	1	0.87	-0.37	4	18	1	3.13	2.89	2	30	2	5.58	5.69
9	10	1	10.98	12.50	5	18	1	22.39	22.39	3	30	2	3.57	-18.11
10	10	1	2.17	2.43	6	18	1	2.75	-2.83	4	30	2	14.44	13.31
11	10	1	16.84	17.15	7	18	1	18.24	18.14	5	30	2	3.74	3.87
12	10	1	0.34	0.48	8	18	1	0.71	0.35	6	30	2	60.23	59.94
13	10	1	10.95	10.21	9	18	1	-1.66	-1.66	7	30	2	2.73	3.23
0	11	1	4.67	4.82	10	18	1	2.47	-2.05	8	30	2	4.04	3.62
1	11	1	15.37	16.45	11	18	1	14.85	15.21	9	30	2	0.47	-0.75
2	11	1	1.87	-1.99	10	19	1	3.15	-3.04	10	30	2	2.53	2.14
3	11	1	0.32	0.40	11	19	1	12.45	12.33	11	30	2	2.54	-2.59
4	11	1	12.86	-12.94	2	19	1	5.02	-5.76	12	30	2	24.71	24.71
5	11	1	1.17	-0.57	3	19	1	2.11	-1.81	13	30	2	2.79	-2.03
6	11	1	6.61	6.95	4	19	1	4.73	4.79	14	30	2	2.63	2.97
7	11	1	3.33	3.15	5	19	1	14.36	-14.18	1	31	2	2.44	-2.21
8	11	1	2.59	-2.86	6	19	1	2.65	2.47	2	31	2	13.55	17.93
9	11	1	1.58	1.79	7	19	1	11.75	11.71	3	31	2	0.57	-0.63
10	11	1	5.72	-5.74	8	19	1	1.30	-1.71	4	31	2	17.38	-16.61
11	11	1	1.00	-0.37	9	19	1	2.87	-0.81	5	31	2	1.77	-1.86
12	11	1	5.08	5.23	10	19	1	3.72	-3.63	6	31	2	1.62	1.05
13	11	1	1.17	9.64	11	19	1	3.43	-3.33	7	31	2	1.25	1.04
2	12	1	2.02	-2.24	1	20	1	6.07	6.18	8	31	2	17.99	17.41
3	12	1	36.67	37.97	2	20	1	0.61	0.50	9	31	2	1.76	-1.76
4	12	1	1.89	1.48	3	20	1	21.42	20.89	10	31	2	17.50	-17.54
5	12	1	5.94	5.94	4	20	1	1.30	1.43	11	31	2	3.54	3.45
6	12	1	3.21	-3.40	5	20	1	5.25	5.27	12	31	2	2.04	1.29
7	12	1	3.73	3.25	6	20	1	6.70	6.64	13	31	2	1.77	-2.43
8	12	1	2.52	2.59	7	20	1	6.57	6.53	14	31	2	6.10	6.70
9	12	1	23.16	23.16	8	20	1	2.28	-1.43	0	32	2	6.28	6.28
10	12	1	1.95	1.82	9	20	1	17.45	16.46	1	32	2	1.00	0.81
11	12	1	4.03	3.52	10	20	1	-0.70	-0.70	2	32	2	22.27	21.39
12	12	1	5.24	6.08	11	20	1	1.50	-1.43	3	32	2	1.87	1.71
13	12	1	6.04	6.31	1	21	1	7.30	-7.58	4	32	2	31.12	29.40
0	13	1	0.83	-0.64	2	21	1	5.54	5.33	5	32	2	5.44	-5.30
1	13	1	20.73	-22.03	3	21	1	1.37	-0.04	6	32	2	8.77	8.25
2	13	1	3.53	-3.50	4	21	1	0.43	0.52	7	32	2	5.75	5.00
3	13	1	1.86	0.86	5	21	1	7.26	7.80	8	32	2	28.46	27.52
4	13	1	9.29	9.37	6	21	1	0.43	0.49	9	32	2	4.05	4.56
5	13	1	17.20	16.70	7	21	1	6.95	-6.15	10	32	2	15.03	15.72
6	13	1	0.56	0.23	8	21	1	0.83	-0.41	11	32	2	1.68	1.11
7	13	1	-14.18	-13.59	9	21	1	1.82	1.39	12	32	2	1.22	0.76
8	13	1	2.96	2.55	10	21	1	1.27	0.87	13	32	2	1.56	1.81
9	13	1	1.39	0.29	1	22	1	35.12	15.59	14	32	2	12.35	-0.37
10	13	1	2.00	2.21	2	22	1	4.26	4.77	1	33	2	0.87	0.87
11	13	1	10.83	11.13	3	22	1	2.73	2.73	2	33	2	3.11	0.59
12	13	1	1.45	-0.24	4	22	1	3.14	3.14	3	33	2	4.52	4.33
13	13	1	6.74	-7.25	5	22	1	16.70	17.63	4	33	2	21.09	19.48
1	14	1	26.53	30.57	6	22	1	3.94	-4.03	5	33	2	6.74	6.46
2	14	1	8.46	8.46	7	22	1	12.53	12.62	6	33	2	2.36	-2.43
3	14	1	1.50	-0.41	8	22	1	1.33	-1.48	7	33	2	5.11	5.28
4	14	1	7.49	-7.08	9	22	1	1.27	0.43	8	33	2	13.47	-13.00
5	14	1	24.28	24.29	10	23	1	3.07	2.85	9	33	2	1.62	0.47
6	14	1	4.66	4.30	1	23	1	11.92	11.92	10	33	2	7.41	7.30
7	14	1	18.95	18.78	2	23	1	-0.60	-0.60	11	33	2	2.97	-3.18
8	14	1	1.80	0.92	3	23	1	0.71	0.11	12	33	2	2.92	-2.23
9	14	1	2.25	2.10	4	23	1	2.19	-1.39	13	33	2	1.45	1.45
10	14	1	14.87	0.74	5	23	1	10.49	-10.95	14	33	2	3.72	-3.48
11	14	1	16.41	16.33	6	23	1	1.92	-1.28	0	34	2	44.91	45.93
12	14	1	9.26	-6.06	7	23	1	7.81	8.14	1	34	2	7.17	-7.62
0	15	1	-3.22	-3.22	8	23	1	1.56	-1.40	2	34	2	6.87	6.21
1	15	1	15.74	16.02	9	23	1	1.44	-1.47	3	34	2	0.94	-1.02
2	15	1	1.03	-0.76	10	24	1	2.37	2.44	4	34	2	11.57	11.07
3	15	1	1.56	-1.36	1	24	1	2.46	2.46	5	34	2	1.50	1.35
4	15	1	6.34	-6.99	2	24	1	21.59	20.79	6	34	2	34.95	34.95
5	15	1	-13.80	-13.80	3	24	1	2.76	2.34	7	34	2	3.41	-4.33
6	15	1	3.70	3.47	4	24	1	7.61	3.60	8	34	2	7.41	7.42
7	15	1	7.60	7.70	5	24	1	1.01	-0.63	9	34	2	3.64	-1.56
8	15	1	7.98	3.60	6	24	1	4.44	3.97	10	34	2	9.41	9.41
9	15	1	1.45	-1.39	7	24	1	1.50	-0.95	11	34	2	1.84	0.71
10	15	1	1.03	0.90	8	24	1	3.75	3.04	12	34	2	13.53	11.77
11	15	1	6.46	-6.46	9	24	1	7.31	-1.79	13	34	2	1.43	-0.22
12	15	1	-0.35	-0.35	10	24	1	1.74	1.08	14	34	2	2.15	2.15
1	16	1	5.67	1.07	1	25	1	1.41	0.34	1	35	2	19.45	-70.64
					4	25	1	1.14	2.46	2	35	2	4.73	4.73

J	K	L	F1	FC	H	K	L	F1	FC
3	6	2	0.99	0.40	5	12	2	5.11	5.01
4	7	2	1.73	-0.71	6	12	2	29.10	28.46
5	8	2	0.88	0.11	7	12	2	1.12	-0.67
6	9	2	1.11	-0.42	8	12	2	3.11	2.19
7	10	2	0.31	-0.08	9	12	2	-2.13	-2.01
8	11	2	11.71	10.43	10	12	2	6.14	5.31
9	12	2	1.67	-0.00	11	12	2	2.16	-1.78
10	13	2	11.97	10.77	12	12	2	14.46	14.55
11	14	2	1.41	-0.51	13	12	2	-1.78	-1.07
12	15	2	2.70	0.20	14	13	2	2.41	1.13
13	16	2	1.66	1.22	15	13	2	3.44	-2.03
14	17	2	8.84	8.88	16	13	2	1.70	-2.04
15	18	2	6.51	-6.32	17	13	2	-11.73	-10.67
16	19	2	11.26	12.25	18	13	2	6.09	-5.32
17	20	2	4.05	45.01	19	13	2	1.61	1.27
18	21	2	1.77	1.76	20	13	2	-1.37	-1.07
19	22	2	15.76	23.30	21	13	2	12.55	12.55
20	23	2	1.73	0.65	22	13	2	0.66	-0.18
21	24	2	1.73	0.03	23	13	2	9.07	-9.05
22	25	2	3.13	3.11	24	13	2	4.75	3.34
23	26	2	27.25	21.61	25	13	2	1.40	1.55
24	27	2	4.05	1.73	26	14	2	6.17	6.34
25	28	2	17.37	17.84	27	14	2	0.70	0.70
26	29	2	1.17	1.36	28	14	2	29.05	29.37
27	30	2	1.35	1.63	29	14	2	3.46	2.23
28	31	2	1.22	1.19	30	14	2	21.45	21.57
29	32	2	11.80	14.04	31	14	2	2.17	2.27
30	33	2	7.15	7.75	32	14	2	-1.15	-0.13
31	34	2	15.11	-16.94	33	14	2	3.67	3.46
32	35	2	3.20	3.24	34	14	2	20.44	20.53
33	36	2	11.17	20.04	35	14	2	1.42	1.15
34	37	2	1.30	-1.05	36	14	2	12.77	12.74
35	38	2	1.03	-0.68	37	14	2	0.75	0.46
36	39	2	7.84	9.13	38	14	2	2.05	0.15
37	40	2	7.04	-7.26	39	15	2	6.03	3.24
38	41	2	7.42	1.94	40	15	2	13.54	-19.06
39	42	2	1.15	2.64	41	15	2	1.41	1.21
40	43	2	1.10	-0.07	42	15	2	11.40	11.08
41	44	2	2.32	-2.28	43	15	2	2.55	-2.60
42	45	2	1.20	-1.25	44	15	2	2.00	-1.51
43	46	2	4.15	-5.71	45	15	2	2.11	1.74
44	47	2	17.71	11.06	46	15	2	12.01	-13.45
45	48	2	0.99	-3.00	47	15	2	1.65	0.44
46	49	2	15.23	14.43	48	15	2	13.94	13.86
47	50	2	3.84	0.45	49	15	2	1.71	-1.69
48	51	2	15.13	9.42	50	15	2	1.44	-0.69
49	52	2	0.56	0.96	51	16	2	24.54	25.74
50	53	2	18.55	17.57	52	16	2	4.97	-5.07
51	54	2	6.71	-5.67	53	16	2	3.37	4.18
52	55	2	6.44	6.53	54	16	2	5.06	-4.88
53	56	2	4.77	-4.56	55	16	2	7.60	7.57
54	57	2	12.47	11.49	56	16	2	1.97	2.01
55	58	2	11.25	11.46	57	16	2	31.14	31.13
56	59	2	15.41	16.16	58	16	2	1.22	-0.57
57	60	2	0.66	0.32	59	16	2	2.66	2.95
58	61	2	3.67	-2.17	60	16	2	2.47	-1.55
59	62	2	11.47	11.48	61	16	2	3.11	2.65
60	63	2	2.10	-2.14	62	16	2	1.75	-0.95
61	64	2	16.77	-16.43	63	16	2	16.15	17.02
62	65	2	0.79	-0.37	64	17	2	4.50	-4.33
63	66	2	2.60	2.75	65	17	2	11.74	12.15
64	67	2	2.32	-1.20	66	17	2	1.25	-0.06
65	68	2	6.44	5.63	67	17	2	13.27	-13.13
66	69	2	1.17	0.58	68	17	2	1.80	1.03
67	70	2	9.10	-9.00	69	17	2	1.46	-1.46
68	71	2	1.37	1.61	70	17	2	4.15	-3.20
69	72	2	0.47	0.67	71	17	2	5.18	6.09
70	73	2	2.05	-0.24	72	17	2	2.18	-2.35
71	74	2	1.22	-2.04	73	17	2	6.21	-6.03
72	75	2	3.96	4.24	74	17	2	1.12	0.79
73	76	2	35.24	37.18	75	18	2	2.27	-2.30
74	77	2	6.12	6.12	76	18	2	2.41	2.49
75	78	2	25.67	26.04	77	18	2	17.74	17.64
76	79	2	0.73	0.45	78	18	2	2.67	-2.71
77	80	2	11.11	-10.51	79	18	2	18.44	18.48
78	81	2	1.41	0.50	80	18	2	0.37	-0.57
79	82	2	21.25	20.86	81	18	2	6.61	6.13
80	83	2	2.17	2.25	82	18	2	1.97	1.97
81	84	2	15.05	15.14	83	18	2	15.14	15.15
82	85	2	1.54	1.34	84	18	2	2.67	3.11
83	86	2	2.05	-0.68	85	18	2	9.19	9.12
84	87	2	11.80	11.29	86	18	2	1.54	-0.26
85	88	2	4.50	4.62	87	18	2	2.43	2.59
86	89	2	21.75	-22.22	88	19	2	10.45	-10.37
87	90	2	0.47	0.73	89	19	2	2.65	2.44
88	91	2	14.75	14.35	90	19	2	18.44	18.16
89	92	2	1.54	-1.14	91	19	2	1.44	0.51
90	93	2	1.68	0.92	92	19	2	2.30	-2.64
91	94	2	0.34	0.44	93	19	2	3.83	3.95
92	95	2	17.91	-17.91	94	19	2	5.19	-5.19
93	96	2	2.42	2.74	95	19	2	1.00	-0.07
94	97	2	11.15	11.67	96	19	2	1.77	4.22
95	98	2	7.24	-7.24	97	20	2	23.03	23.70
96	99	2	4.50	-4.41	98	20	2	1.70	-2.11
97	100	2	1.77	1.25	99	20	2	1.10	1.12
98	101	2	23.74	22.09	100	20	2	1.75	1.67
99	102	2	5.67	5.46	101	20	2	5.46	5.46
100	103	2	14.41	15.19	102	20	2	1.34	-1.44
101	104	2	5.14	-5.10	103	20	2	22.03	21.74
102	105	2	11.12	11.03	104	20	2	2.01	-2.63

M	R	L	F ₀	F ₂	M	R	L	F ₀	F ₂	M	R	L	F ₀	F ₂
0	2	1	1.73	-0.21	13	3	2	2.16	-0.72	2	14	1	2.41	-2.07
1	1	1	-0.61	0.57	2	10	1	27.61	-5.41	3	18	1	-5.44	-5.44
10	2	1	2.63	2.43	2	10	1	2.17	2.72	4	14	1	1.17	-1.62
11	2	3	16.67	16.68	3	10	1	1.61	-1.74	5	14	1	17.17	17.21
12	2	1	1.44	1.42	4	10	1	2.11	2.16	6	18	1	1.75	-1.47
13	2	1	15.14	15.15	5	10	1	20.12	20.12	7	18	1	14.72	14.72
0	1	3	0.71	-0.79	6	10	3	1.56	0.30	8	18	1	1.05	-0.64
1	1	3	21.14	20.31	7	10	1	20.73	20.27	9	18	3	1.10	-1.44
2	3	1	6.74	-6.66	8	10	3	1.44	-1.22	10	18	3	1.56	1.88
3	1	1	1.49	1.49	9	10	1	2.47	2.45	11	18	3	3.12	3.12
4	3	3	2.42	-2.76	10	10	1	2.22	-0.86	1	19	3	16.55	16.39
5	3	3	17.63	-16.75	11	10	1	14.16	14.35	2	19	1	1.75	0.31
6	1	1	3.07	3.23	12	10	3	3.15	-3.48	3	19	1	2.06	2.16
7	3	3	14.70	14.70	13	10	1	9.17	9.17	4	19	3	-4.32	-4.32
8	3	1	1.15	1.24	0	11	3	1.94	2.38	5	13	1	4.14	-8.17
9	3	1	1.71	-1.50	1	11	3	4.51	4.70	6	19	3	1.86	0.58
10	3	3	1.65	0.23	2	11	3	5.13	-5.24	7	19	3	1.66	5.76
11	3	3	6.10	-6.20	3	11	3	4.49	-4.54	8	19	3	1.56	0.39
12	3	1	1.17	0.19	4	11	3	2.32	-2.34	9	19	3	1.62	-1.33
13	3	3	12.13	12.64	5	11	3	5.73	-6.12	10	19	3	1.15	0.83
1	4	1	11.13	10.97	6	11	1	2.04	1.64	1	20	3	5.41	6.60
2	4	1	1.64	2.29	7	11	1	16.04	16.11	2	20	1	1.50	0.26
3	4	3	45.48	45.19	8	11	3	3.10	-2.78	3	20	3	25.67	25.09
4	4	3	2.41	-1.87	9	11	3	2.14	-2.03	4	20	3	1.92	-0.85
5	4	3	10.15	9.76	10	11	1	2.32	-2.39	5	20	3	5.11	5.25
6	4	3	0.75	0.30	11	11	1	6.57	-6.10	6	20	3	1.29	-1.53
7	4	1	8.91	8.46	12	11	3	1.66	-1.30	7	20	3	5.35	5.33
8	4	3	3.03	2.85	1	12	3	3.10	3.61	8	20	3	2.12	2.34
9	4	3	21.17	20.31	2	12	3	1.15	0.78	9	20	3	12.45	12.67
10	4	3	0.50	0.27	3	12	3	32.64	33.32	10	20	3	0.40	-0.32
11	4	3	6.50	6.64	4	12	3	1.64	1.43	1	21	3	7.27	-7.97
12	4	3	2.84	3.48	5	12	3	3.10	6.75	2	21	3	1.20	0.80
13	4	3	5.67	5.46	6	12	3	6.97	6.65	3	21	3	2.19	1.94
0	5	3	4.96	-4.31	7	12	3	6.77	6.55	4	21	3	5.07	4.89
1	5	3	17.23	-18.83	8	12	3	1.44	0.24	5	21	3	2.85	2.38
2	5	3	5.61	-5.96	9	12	3	27.17	27.24	6	21	3	0.90	-0.38
3	5	3	2.84	2.56	10	12	3	1.52	-1.14	7	21	3	6.63	-7.01
4	5	3	4.72	3.32	11	12	3	3.15	3.15	8	21	3	2.14	1.70
5	5	3	5.24	5.30	12	12	1	0.81	-0.01	9	21	3	1.80	0.74
6	5	3	1.12	0.93	0	13	3	1.64	1.64	1	22	3	16.77	17.13
7	5	3	11.65	-13.12	1	13	3	10.58	-10.99	2	22	3	7.47	-2.48
8	5	3	2.62	2.74	2	13	3	8.08	8.67	3	22	3	2.88	-2.93
9	5	3	2.03	1.63	3	13	3	2.60	-1.00	4	22	3	2.85	-2.40
10	5	3	1.52	1.56	4	13	3	1.56	0.23	5	22	3	10.72	11.05
11	5	3	4.58	4.76	5	13	3	14.25	14.00	6	22	3	1.54	0.29
12	5	3	1.50	-1.38	6	13	3	1.17	-1.29	7	22	3	9.98	10.63
13	5	3	6.56	-6.49	7	13	3	15.47	-15.49	8	22	3	1.44	0.04
1	6	3	31.60	25.21	8	13	3	1.94	0.60	9	23	3	1.46	-0.17
2	6	3	5.06	-5.19	9	13	3	1.56	0.90	10	23	3	9.81	8.92
3	6	3	7.22	-6.85	10	13	3	1.44	1.05	1	24	3	-1.02	-1.02
4	6	3	1.22	0.69	11	13	3	6.83	6.79	2	24	3	1.39	-1.75
5	6	3	20.18	20.46	12	13	3	0.90	0.11	3	23	3	3.29	-1.94
6	6	1	4.45	4.45	1	14	3	15.64	17.14	4	23	3	5.44	-7.02
7	6	3	18.97	18.75	2	14	3	2.65	2.13	5	23	3	2.41	2.05
8	6	3	2.05	-1.80	3	14	3	1.71	-1.37	6	23	3	8.58	8.71
9	6	3	3.05	8.63	4	14	3	4.24	3.88	7	23	3	1.98	1.23
10	6	3	1.35	1.33	5	14	3	22.75	22.71	8	23	3	6.61	6.53
11	6	3	14.90	14.80	6	14	3	5.15	-5.12	9	24	3	-0.57	-0.57
12	6	3	4.17	-4.55	7	14	3	20.76	20.45	10	24	3	19.78	19.50
13	6	3	10.76	10.26	8	14	3	1.92	-1.16	1	24	3	0.37	-0.67
0	7	3	1.17	-0.24	9	14	3	6.20	-6.30	2	24	3	2.22	2.08
1	7	1	21.65	24.45	10	14	3	1.15	0.06	3	24	3	1.77	1.78
2	7	3	0.30	1.14	11	14	3	13.09	12.90	4	24	3	3.09	2.53
3	7	3	1.98	-2.10	12	14	3	1.80	0.78	5	25	3	1.43	-1.68
4	7	3	6.36	-6.56	0	15	3	4.04	4.39	6	25	3	6.13	-5.71
5	7	3	12.92	-12.56	1	15	3	7.87	7.95	7	25	3	1.58	1.69
6	7	3	4.53	4.14	2	15	3	1.32	-1.40	8	25	3	1.85	-1.83
7	7	3	10.31	9.37	3	15	3	1.87	1.01	9	25	3	1.66	1.61
8	7	3	3.16	3.03	4	15	3	2.83	2.03	10	25	3	4.85	4.30
9	7	3	1.68	-0.75	5	15	3	5.78	-6.41	1	26	3	2.79	-1.11
10	7	3	1.64	1.46	6	15	3	1.50	-0.34	2	26	3	9.82	9.42
11	7	3	-1.93	-1.97	7	15	3	12.23	11.95	3	26	3	2.37	-0.07
12	7	3	1.87	-0.24	8	15	3	2.76	-3.19	4	26	3	2.35	1.07
13	7	3	10.03	10.57	9	15	3	2.61	-2.41	5	26	3	2.49	1.69
1	8	3	7.12	7.13	10	15	3	1.73	-1.90	6	26	3	9.82	9.63
2	8	3	4.45	4.46	11	15	3	6.22	-5.78	7	27	3	0.56	-0.36
3	8	3	4.12	4.73	1	16	3	7.22	7.44	8	27	3	2.33	2.32
4	8	3	4.63	4.46	2	16	3	1.70	1.32	9	27	3	1.48	-2.24
5	8	3	5.65	5.22	3	16	3	26.85	27.49	10	27	3	2.21	-2.24
6	8	3	1.27	0.87	4	16	3	2.37	-2.36	1	27	3	1.20	1.73
7	8	3	9.31	8.42	5	16	3	10.42	10.47	2	27	3	3.24	2.82
8	8	3	2.97	2.44	6	16	3	1.44	2.09	3	27	3	47.84	47.84
9	8	3	27.91	27.37	7	16	3	7.02	6.90	4	27	3	4.74	5.06
10	8	3	2.87	-2.22	8	16	3	1.32	0.49	5	27	3	4.35	4.33
11	8	3	7.14	7.30	9	16	3	15.75	15.75	6	27	3	18.45	18.77
12	8	3	1.63	2.76	10	16	3	1.53	0.59	7	27	3	4.48	4.18
13	8	3	1.54	1.99	11	16	3	3.12	1.54	8	27	3	3.21	-2.42
0	9	3	2.62	-2.74	0	17	3	1.40	1.80	9	27	3	27.62	26.71
1	9	3	14.73	-13.55	1	17	3	-10.72	-10.72	10	27	3	4.50	-4.55
2	9	3	1.66	1.78	2	17	3	1.31	3.68	1	28	3	1.95	1.95
3	9	3	1.47	-1.63	3	17	3	3.17	3.10	2	28	3	0.81	-0.26
4	9	3	0.48	0.27	4	17	3	1.30	1.31	3	28	3	6.12	6.40
5	9	3	3.56	3.53	5	17	3	6.01	7.80	4	28	3	1.32	3.09
6	9	3	1.72	0.13	6	17	3	2.29	-1.86	5	28	3	13.48	20.48
7	9	3	11.47	-11.26	7	17	3	11.06	-11.01	6	28	3	1.41	1.18
8	9	3	2.14	1.66	8	17	3	1.54	-0.16	7	28	3	5.33	5.62
9	9	3	0.61	0.74	9	17	3	0.45	0.46	8	28	3	21.82	22.54
10	9	3	1.87	1.79	10	17	3	1.41	1.14	9	28	3	2.30	-2.30
11	9	3	4.73	4.33	11	17	3	1.14	1.55	10	28	3	18.54	-18.27
12	9	3	1.15	-0.77	1	18	1	20.85	21.52	1	29	1	7.04	7.02

H	K	L	FD	FF	H	K	L	FD	FF	H	K	L	FD	FF
4	2	5	6.74	6.46	6	10	5	0.61	0.77	4	20	5	1.64	-1.79
5	2	5	19.64	19.40	7	10	5	13.77	12.48	5	20	5	6.17	6.17
6	2	5	7.41	2.61	8	10	5	1.70	0.75	6	20	5	2.11	1.50
7	2	5	19.13	19.13	9	10	5	-0.10	-0.10	7	20	5	4.17	4.17
8	2	5	2.03	-2.09	10	10	5	2.55	1.76	0	21	5	0.30	0.25
9	2	5	4.06	3.92	11	10	5	11.17	11.04	1	21	5	4.10	-4.04
10	2	5	2.36	2.06	0	11	5	0.67	0.90	2	21	5	1.70	1.71
11	2	5	11.71	11.71	1	11	5	13.74	13.74	3	21	5	12.41	-0.87
12	2	5	1.15	1.63	2	11	5	1.41	-1.03	4	21	5	1.50	-1.35
13	2	5	7.17	7.02	3	11	5	1.90	1.15	5	21	5	5.46	5.66
1	3	5	15.54	15.24	4	11	5	2.67	3.98	6	21	5	1.13	-1.40
2	3	5	3.52	3.05	5	11	5	3.05	-1.11	7	21	5	4.01	4.56
3	3	5	1.46	-0.95	6	11	5	4.62	4.21	2	22	5	1.50	-1.16
4	3	5	1.54	0.36	7	11	5	4.87	4.88	3	22	5	1.52	0.50
5	3	5	9.41	-9.49	8	11	5	2.15	-1.43	4	22	5	1.75	3.15
6	3	5	-0.15	-0.15	9	11	5	-1.03	-1.03	5	22	5	12.45	12.45
7	3	5	15.14	15.17	10	11	5	0.67	0.39	6	22	5	1.33	0.94
8	3	5	1.95	-1.90	11	11	5	2.67	-1.75	0	23	5	2.36	2.52
9	3	5	1.71	-0.19	1	17	5	5.46	6.03	1	23	5	7.81	7.53
10	3	5	2.31	2.36	2	12	5	2.29	2.29	2	23	5	1.77	0.96
11	3	5	9.13	-9.23	3	12	5	27.57	26.71	3	23	5	1.54	0.75
12	3	5	1.68	1.68	4	12	5	4.29	-4.01	4	23	5	2.81	3.35
1	4	5	9.66	9.36	5	12	5	4.51	-4.94	5	23	5	5.10	-5.62
2	4	5	5.64	5.40	6	12	5	-1.59	-1.59	6	23	5	1.67	1.67
3	4	5	29.55	30.22	7	12	5	5.43	5.50	2	24	5	1.64	0.35
4	4	5	3.73	-3.72	8	12	5	1.37	1.73	3	24	5	17.12	17.06
5	4	5	7.52	7.52	9	12	5	13.69	13.63	0	25	5	1.44	-0.57
6	4	5	2.60	-1.46	10	12	5	1.22	-0.21	1	25	5	6.12	6.12
7	4	5	7.53	7.26	0	13	5	4.53	4.42	0	0	6	30.73	30.63
8	4	5	7.46	2.18	10	13	5	3.59	-3.67	1	0	6	1.25	-1.34
9	4	5	23.05	22.64	1	13	5	11.46	-16.80	2	0	6	3.36	3.67
10	4	5	1.37	-2.35	2	13	5	1.3	-1.3	3	0	6	-4.56	-4.56
11	4	5	3.07	3.52	3	13	5	1.64	0.56	4	0	6	2.94	2.38
12	4	5	1.69	-0.03	4	13	5	1.06	0.60	5	0	6	1.46	2.14
1	5	5	2.30	2.30	5	13	5	7.16	7.13	6	0	6	23.19	23.59
2	5	5	-1.61	-1.61	6	13	5	0.43	0.43	7	0	6	2.80	2.80
3	5	5	0.71	0.07	7	13	5	9.84	-9.84	8	0	6	5.94	6.36
4	5	5	1.75	0.26	8	13	5	3.06	2.30	9	0	6	6.03	6.00
5	5	5	5.74	-5.06	9	13	5	1.37	-0.13	10	0	6	4.23	4.67
6	5	5	11.41	10.79	10	13	5	1.56	-0.67	11	0	6	1.67	1.67
7	5	5	4.60	-4.65	1	14	5	21.44	21.69	1	1	6	5.30	5.11
8	5	5	10.54	-10.41	2	14	5	2.51	-2.42	2	1	6	11.64	11.56
9	5	5	1.73	1.34	3	14	5	5.63	-5.58	3	1	6	2.62	-2.49
10	5	5	1.34	0.94	4	14	5	3.40	3.41	4	1	6	11.32	-11.30
11	5	5	1.38	-0.87	5	14	5	13.10	13.13	5	1	6	1.20	0.94
12	5	5	3.54	3.23	6	14	5	1.32	1.73	6	1	6	2.61	1.96
1	6	5	1.07	-1.07	7	14	5	11.67	11.45	7	1	6	6.60	6.52
2	6	5	15.07	15.33	8	14	5	2.18	-1.42	8	1	6	7.74	7.24
3	6	5	6.52	-6.67	9	14	5	2.37	3.48	9	1	6	2.40	-1.46
4	6	5	3.54	3.09	10	14	5	3.22	2.69	10	1	6	8.40	-8.44
5	6	5	4.02	5.05	1	15	5	1.66	1.66	11	1	6	2.12	2.10
6	6	5	20.75	20.69	2	15	5	10.10	11.23	2	6	6	0.6	0.6
7	6	5	1.7	2.91	3	15	5	1.50	1.21	1	2	6	1.46	-1.16
8	6	5	16.88	16.88	4	15	5	2.33	-2.01	2	2	6	18.04	18.29
9	6	5	1.36	0.08	5	15	5	1.64	1.64	3	2	6	2.29	-1.97
10	6	5	5.31	-5.63	6	15	5	7.51	-7.45	4	2	6	15.14	15.14
11	6	5	3.12	3.40	7	15	5	2.99	3.84	5	2	6	4.66	-5.11
12	6	5	13.12	13.51	8	15	5	5.13	4.03	6	2	6	1.34	1.65
1	7	5	1.40	1.72	9	15	5	2.05	0.83	7	2	6	2.14	2.14
2	7	5	5.43	5.33	10	15	5	1.41	0.11	8	2	6	15.68	15.38
3	7	5	7.15	7.10	11	15	5	2.06	1.95	9	2	6	1.41	-0.34
4	7	5	2.55	2.93	1	16	5	8.00	7.62	10	2	6	11.91	11.78
5	7	5	1.56	1.07	2	16	5	5.59	5.65	11	2	6	1.12	0.20
6	7	5	3.89	3.63	3	16	5	20.41	20.09	1	3	6	8.30	-8.50
7	7	5	9.91	-9.66	4	16	5	2.05	-1.19	2	3	6	8.46	-8.47
8	7	5	1.52	1.79	5	16	5	4.41	3.94	3	3	6	2.74	2.99
9	7	5	17.05	16.33	6	16	5	2.16	-2.74	4	3	6	9.20	9.22
10	7	5	2.73	-2.50	7	16	5	7.27	7.10	5	3	6	1.41	0.86
11	7	5	2.51	-1.76	8	16	5	1.84	1.14	6	3	6	1.75	0.07
12	7	5	2.30	1.88	9	16	5	14.38	15.04	7	3	6	1.32	-0.77
1	8	5	9.23	-3.99	0	17	5	1.06	-0.96	8	3	6	5.17	-5.88
2	8	5	2.28	2.19	1	17	5	8.91	-9.22	9	3	6	1.22	0.77
3	8	5	9.17	8.36	2	17	5	1.67	-1.11	10	3	6	5.46	5.63
4	8	5	6.45	-6.43	3	17	5	2.08	-1.79	11	3	6	1.89	-1.94
5	8	5	0.21	0.03	4	17	5	0.10	-0.35	1	4	6	27.14	26.37
6	8	5	2.51	2.37	5	17	5	5.27	5.35	2	4	6	1.77	-1.33
7	8	5	2.62	2.34	6	17	5	1.35	-0.40	3	4	6	6.20	5.98
8	8	5	22.30	22.03	7	17	5	0.52	-0.49	4	4	6	2.50	2.60
9	8	5	1.03	1.05	8	17	5	2.54	2.64	5	4	6	6.27	6.13
10	8	5	1.77	1.00	9	17	5	1.33	1.59	6	4	6	1.22	0.77
11	8	5	2.05	-2.52	10	17	5	12.41	13.07	7	4	6	24.35	23.87
12	8	5	1.85	-0.81	1	18	5	1.87	-1.33	8	4	6	1.79	-0.94
1	9	5	8.75	8.75	2	18	5	2.02	2.47	9	4	6	4.56	4.24
2	9	5	1.15	1.15	3	18	5	13.17	13.84	10	4	6	3.60	3.87
3	9	5	1.45	1.75	4	18	5	1.40	-0.75	11	4	6	4.22	3.97
4	9	5	1.75	-1.43	5	18	5	1.40	-0.75	12	4	6	3.20	3.08
5	9	5	11.11	10.75	6	18	5	3.01	3.53	1	5	6	10.13	10.06
6	9	5	1.03	-1.62	7	18	5	4.52	4.41	2	5	6	1.54	-1.80
7	9	5	13.63	-13.53	8	18	5	2.37	1.79	3	5	6	10.49	-10.91
8	9	5	1.70	1.86	9	18	5	3.27	-2.25	4	5	6	8.70	8.49
9	9	5	1.44	-0.31	10	18	5	1.97	1.26	5	5	6	3.07	3.74
10	9	5	-0.22	-0.96	11	18	5	3.49	-0.19	6	5	6	8.70	8.20
11	9	5	6.51	6.14	1	19	5	2.10	2.10	7	5	6	10.75	-10.93
12	9	5	19.56	19.73	2	19	5	11.21	11.65	8	5	6	2.41	-1.03
1	10	5	4.42	-4.56	3	19	5	1.94	0.87	9	5	6	13.10	13.95
2	10	5	2.00	2.00	4	19	5	5.13	4.58	10	5	6	16.11	15.11
3	10	5	1.64	7.22	5	19	5	7.17	7.98	11	5	6	1.44	2.79
4	10	5	17.67	17.23	6	19	5	15.24	15.21					

[illegible]

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	1	3	6.15	5.73	0	8	8	20.53	20.14	1	3	9	8.00	7.61
3	1	8	2.44	1.75	1	8	8	2.34	-3.25	2	3	9	2.14	-2.11
4	1	8	7.51	-7.41	2	8	8	4.33	4.27	3	3	9	1.37	1.47
5	1	8	3.27	3.05	3	8	8	3.67	-3.63	1	4	9	2.87	2.24
6	1	3	0.71	-0.14	4	8	8	3.73	3.65	2	4	9	1.66	1.37
7	1	8	2.18	-2.19	5	8	8	2.63	2.44	3	4	9	12.31	12.41
0	2	8	1.92	-1.09	6	8	8	12.59	12.61	0	5	9	0.97	-0.99
1	2	8	4.96	4.56	1	9	8	2.25	2.13	1	5	9	3.91	-3.80
2	2	8	10.35	10.56	2	9	8	5.26	5.05	2	5	9	2.41	1.35
3	2	9	1.87	0.73	3	9	8	2.70	-1.51	3	5	9	2.38	2.40
4	2	8	11.52	11.73	4	9	8	7.52	-7.38	1	6	9	10.61	10.42
5	2	8	1.73	0.15	5	9	8	1.44	-0.01	2	6	9	2.37	-2.76
6	2	8	2.30	-1.31	6	9	8	1.62	0.89	0	7	9	3.25	2.98
7	2	8	3.32	3.63	0	10	8	1.75	-1.44	1	7	9	5.31	5.31
1	3	8	2.21	1.55	1	10	8	2.00	1.44					
2	3	8	4.87	-4.18	2	10	8	10.30	10.65					
3	3	8	3.13	3.21	3	10	8	1.66	-1.15					
4	3	8	7.19	7.27	4	10	8	3.68	9.73					
5	3	8	2.56	-2.83	5	10	8	3.40	-3.42					
6	3	8	1.32	-1.25	1	11	8	1.79	-0.05					
7	3	8	1.32	-1.01	2	11	8	6.65	-6.20					
0	4	8	21.86	20.78	3	11	8	2.03	2.06					
1	4	8	2.87	-2.46	4	11	8	6.35	6.34					
2	4	8	3.36	4.23	5	11	8	2.21	-0.68					
3	4	8	1.35	0.47	0	12	8	12.61	12.95					
4	4	8	3.39	3.97	1	12	8	4.36	-3.80					
5	4	8	3.22	3.44	2	12	8	4.36	4.81					
6	4	8	15.35	15.11	3	12	8	1.35	-0.45					
7	4	8	1.34	-1.79	4	12	8	4.01	4.15					
1	5	8	3.82	3.29	1	13	8	1.17	-1.00					
2	5	8	9.09	9.25	2	13	8	2.34	2.18					
3	5	8	1.87	-0.79	3	13	8	0.30	-1.57					
4	5	8	7.36	-7.89	4	13	8	5.70	-5.67					
5	5	8	1.75	-0.65	0	14	8	1.82	-1.02					
6	5	8	0.37	-0.59	1	14	8	2.86	2.43					
7	5	8	2.84	-1.27	2	14	8	8.04	8.08					
0	6	8	6.41	-5.16	3	14	8	2.83	-2.22					
1	6	8	2.73	2.46	1	15	8	1.17	-0.66					
2	6	8	13.11	12.82	1	0	9	1.22	0.05					
3	6	8	1.95	1.78	2	0	9	2.18	2.16					
4	6	8	9.96	10.25	3	0	9	11.33	12.85					
5	6	8	4.33	-3.84	4	0	9	1.64	-1.74					
6	6	8	1.83	-1.32	0	1	9	3.19	-2.28					
7	6	8	2.25	1.93	1	1	9	6.87	-6.54					
1	7	8	1.12	0.95	2	1	9	3.43	4.02					
2	7	8	6.75	-6.81	3	1	9	1.41	1.18					
3	7	8	2.82	3.13	1	2	9	9.74	9.62					
4	7	8	6.36	6.37	2	2	9	1.52	0.23					
5	7	8	1.77	-0.25	3	2	9	1.03	-1.12					
6	7	8	1.75	-0.71	0	3	9	4.29	3.88					

VI. ZUSAMMENFASSUNG

Als Beitrag zur Strukturchemie von Halogenokomplexen im festen Zustand wurden in der vorliegenden Arbeit präparative, röntgenographische, thermische und schwingungsspektrometrische Untersuchungen an Chlorothallaten(III) und Chloroindaten(III) mit einwertigen Kationen durchgeführt.

Der Ausgangspunkt der Arbeit waren die Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen an valenzgemischten Thallium(I)-halogenothallaten(III) in den Dissertationen von RATH ⁸⁾ und RINK ⁹⁾. Es erschien hierbei interessant, durch Variation des Tl^+ mit Alkalikationen den Einfluß von kleineren und größeren Radien auf die bei den valenzgemischten Verbindungen gefundenen Strukturen festzustellen. Hierzu waren Untersuchungen der im wäßrigen System $MCl - TlCl_3$ ($M = \text{Alkali}$) entstehenden Phasen M_xTlCl_{3+x} notwendig. Die kristallographischen Daten der im Rahmen dieser Arbeit erstmals dargestellten beziehungsweise charakterisierten Verbindungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Verbindung	Eigenschaften	Röntgendaten (pm)	Struktur (Raumgruppe)
NH_4TlCl_4	farblose Oktaeder mit abgerundeten Kanten $d_{pyk} = 3.02$	$a = 700.5$ $c = 1567.2$ $z = 4$ $d_{rö} = 3.15$	$I4_1/a-C_{4h}^6$ Scheelit, isolierte $TlCl_4$ -Baugruppen

Verbindung	Eigenschaften	Röntgendaten (pm)	Struktur (Raumgruppe)
KTlCl_4	wie bei NH_4TlCl_4 $d_{\text{pyk}} = 3.39$	$a = 687.6$ $c = 1531.3$ $z = 4$ $d_{\text{rö}} = 3.53$	$I4_1/a-C_{4h}^6$ isotyp zu NH_4TlCl_4
RbTlCl_4	wie bei NH_4TlCl_4 $d_{\text{pyk}} = 3.60$	$a = 702.5$ $c = 1573.7$ $z = 4$ $d_{\text{rö}} = 3.69$	$I4_1/a-C_{4h}^6$ isotyp zu NH_4TlCl_4
$(\text{NH}_4)_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	farblose, verzerrte Oktaeder $d_{\text{pyk}} = 2.69$	$a = 1393.8$ $b = 1010.0$ $c = 716.1$ $z = 4$ $d_{\text{rö}} = 2.79$	Pnma-D_{2h}^{16} $\text{TlCl}_5(\text{OH}_2)$ - Baugruppen
$(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$	leicht verzerrte farblose Quader $d_{\text{pyk}} = 2.62$	$a = 1241.7$ $b = 2503.6$ $c = 783.2$ $z = 8$ $d_{\text{rö}} = 2.56$	Pnma-D_{2h}^{16} oktaedrische TlCl_6 - Baugruppen
$(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	getrübte, farblose Quader $d_{\text{pyk}} = 2.44$	$a = 1572.5$ $b = 1827.6$ $z = 14$ $d_{\text{rö}} = 2.51$	$I4/\text{mmm-D}_{4h}^{17}$ oktaedrische TlCl_6 - Baugruppen

Verbindung	Eigenschaften	Röntgendaten (pm)	Struktur (Raumgruppe)
$K_2TlCl_5 \cdot 2H_2O$	farblose, monokline Prismen $d_{pyk} = 2.97$	$a = 840.4$ $b = 1195.9$ $c = 1092.3$ $\beta = 101.21$ $z = 4$ $d_{rö} = 3.04$	$P2_1/a-C_{2h}^5$ Tl_2Cl_{10} - Doppeloktaeder, eingelagert K^+ und H_2O
Tl_4Cl_6 ($= Tl_3^+TlCl_6^{3-}$)	sechseckige, dünne, gelbe Blättchen bzw. derbe, tiefgelbe Kristalle $d_{pyk} = 5.81$	$a = 2549.4$ $b = 1469.9$ $c = 1308.5$ $\beta = 108.58$ $z = 16$ $d_{rö} = 5.88$	$C2-C_2^3$ oder $Cm-C_3^3$ oder $C2/m-C_{2h}^3$ $TlCl_6$ - Oktaeder
$InCl_3$	sechseckige, farblose Blättchen, stark hygroskopisch $d_{pyk} = 3.34$	$a = 641.1$ $b = 1109.4$ $c = 634.6$ $\beta = 110.02$ $z = 4$ $d_{rö} = 3.46$	$C2/m-C_{2h}^3$ $AlCl_3$ - Typ
$InBr_3$	wie bei $InCl_3$ $d_{pyk} = 4.49$	$a = 680.6$ $b = 1160.9$ $c = 672.1$ $\beta = 109.79$ $z = 4$ $d_{rö} = 4.71$	$C2/m-C_{2h}^3$ isotyp zu $InCl_3$, jedoch fehlgeordnet

Verbindung	Eigenschaften	Röntgendaten (pm)	Struktur (Raumgruppe)
InCl_{rot}	polykristallines Material	$a = 1223.4$ $z = 30$ $d_{\text{rö}} = 3.82$	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (Auslö- schungseinheit)
InCl_2 ($= \text{In}^+\text{InCl}_4^-$)	farblose, stark verwachsene Kri- stalle, hygros- kopisch	$a = 776.7$ $b = 950.9$ $c = 988.3$ $z = 8$ $d_{\text{rö}} = 3.38$	P2na-C_{2v}^9 verzerrter GaCl_2 - Typ ?
InBr_2 ($= \text{In}^+\text{InBr}_4^-$)	wie bei InCl_2	$a = 809.1$ $b = 997.6$ $c = 1036.0$ $z = 8$ $d_{\text{rö}} = 4.36$	Pnna-D_{2h}^6 GaCl_2 - Typ

Besonders hervorzuheben sind hierbei die Verbindungen MTlCl_4 ($M = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}$), da mit ihnen neben dem Tl_2Cl_4 weitere Vertreter des sonst nur bei Oxiden und Fluoriden gefundenen Scheelit-Typs dargestellt werden konnten. Durch vergleichende Betrachtungen wurde versucht Aufschlüsse über Zusammenhänge zwischen Zellvolu-
mina, Gitterkonstanten, Ionenradien und Elektronegativitäten der einwertigen Kationen zu gewinnen. Da hierbei festgestellt werden konnte, daß neben der Thallium(I)- auch die Ammoniumver-

bindung aus der Reihe der Übrigen fällt, wurde versucht durch eine Röntgenstrukturanalyse die Positionen der Protonen zu ermitteln. Es zeigte sich hierbei, daß beim NH_4TlCl_4 durch die Ausbildung schwacher Wasserstoffbrücken zu je einem Chloratom aus den beiden, das Ammonium umgebenden Tetraedern eine Äquilibration der $\text{NH}_4\text{-Cl}$ - Abstände erreicht wird.

Durch eine Röntgenstrukturanalyse am $\text{K}_2\text{TlCl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konnte gezeigt werden, daß in der Struktur nicht, wie in der Literatur vorgeschlagen, $\text{TlCl}_5(\text{OH}_2)$ - Baugruppen, sondern isolierte kantenverknüpfte $\text{Tl}_2\text{Cl}_{10}$ - Doppeloktaeder mit der Punktsymmetrie C_i vorliegen. Für das Kalium findet man die ungewöhnlich hohe Koordinationszahl neun.

Während die isotypen Ammonium-, Rubidium- und Cäsiumsalze der Pentachloroäquothallate(III) in der Raumgruppe Pnma mit isolierten $\text{TlCl}_5(\text{OH}_2)$ - Baugruppen kristallisieren, bricht diese Reihe in Übereinstimmung mit geometrischen Überlegungen mit der Struktur des $\text{K}_2\text{TlCl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ab.

In einem weiteren Teil der Arbeit wurde versucht einen Beitrag zur Kenntnis der valenzgemischten Halogenide des Thalliums und Indiums zu erbringen. Nach einleitenden röntgenographischen Untersuchungen an den im AlCl_3 - Typ kristallisierenden Trihalogeniden InCl_3 und InBr_3 und einer kubischen Hochtemperaturmodifikation des InCl , wurde versucht durch Erstellen eines Phasendiagrammes im System $\text{InCl} - \text{InCl}_3$ Aufschlüsse über die komplizierten Verhältnisse in diesem Gebiet zu erhalten. Hierbei konnten sechs Phasen charak-

terisiert werden, von denen das InCl_2 von besonderen Interesse war. In der als $\text{In}^+\text{InCl}_4^-$ zu formulierenden Verbindung scheint eine Verzerrung des GaCl_2 - Strukturprinzips vorzuliegen. Beim InBr_2 hingegen sprechen Gitterkonstanten und Raumgruppe für eine Struktur im unverzerrten GaCl_2 - Typ.

Es konnte gezeigt werden, daß in dem System $\text{TlCl} - \text{TlCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ nur das Tl_2Cl_4 und zwei Modifikationen des Tl_4Cl_6 zu erhalten sind. Durch Züchtung von kompakten Einkristallen der bisher als trigonal beschriebenen blättchenförmigen Modifikation des Tl_4Cl_6 konnte gezeigt werden, daß diese monoklin kristallisiert und ein ähnlicher Aufbau wie im rhombischen Tl_4Cl_6 zu erwarten ist. Eine vollständige Röntgenstrukturanalyse wurde aufgrund der ungünstigen Absorptionsverhältnisse und dem damit verbundenen zeitlichen und finanziellen Aufwand zurückgestellt.

Statt dessen wurde die mit ähnlichen Gitterkonstanten kristallisierende Ammoniumverbindung $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ untersucht da ein vergleichender Aufbau angenommen werden konnte. In der Struktur, die aus isolierten TlCl_6 - Baugruppen der Punktsymmetrie C_i und C_s sowie achtfach beziehungsweise $(6 + 3)$ - fach koordinierten Ammoniumionen aufgebaut ist, liegen alternierende Schichten von dicht gepackten Cl^- - Anionen und Kationen vor. Dabei bilden die Ammoniumkationen zwei Schichten eines semiregulären Netzes quadrilateraler Verknüpfungspunkte, dessen ideale Symmetrie 6mm durch den Einbau von Tl(III)

und TlCl_2 - Hanteln erniedrigt wird. Dieser Aufbau entspricht dem im rhombischen Tl_4Cl_6 gefundenen, nur daß dort eine Acht-Schichten-Struktur mit verdoppelter Gitterkonstante gefunden wurde.

VII. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) A.G.LEE,
"The Chemistry of Thallium"
Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1971)
- 2) N.W.ALCOCK,
Acta Cryst. 25A, 101 (1969).
- 3) L.HELMHOLZ,
Z. Krist. 95A, 129 (1936).
- 4) R.J.MEYER,
Z. anorg. allg. Chem. 24, 337 (1900).
- 5) A.BENRATH,
Z. anorg. allg. Chem. 93, 161 (1915).
- 6) A.BENRATH,
Z. anorg. allg. Chem. 136, 358 (1924).
- 7) A.C.HAZELL,
J. Chem. Soc. 1963, 3459.
- 8) J.RATH,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1972).
- 9) W.RINK,
Dissertation Universität Erlangen Nürnberg (1974).
- 10) G.THIELE und W.RINK,
Z. anorg. allg. Chem. 414, 231 (1975).
- 11) G.THIELE und W.RINK,
Z. anorg. allg. Chem. 414, 47 (1975).
- 12) H.BODE und E.VOSS,
Z. anorg. allg. Chem. 290, 1 (1957).
- 13) H.P.KLUG, E.KUMMER und L.ALEXANDER,
J. Amer. chem. Soc. 70, 3064 (1948).

- 14) K.BRODERSEN, J.RATH und G.THIELE,
Z. anorg. allg. Chem. 290, 1 (1957).
- 15) M.G.B.DREW, D.F.LEWIS und R.A.WALTON,
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 6, 163 (1970).
- 16) D.M.ADAMS und D.M.MORRIS,
J. Chem. Soc. 1968, 694.
- 17) T.G.SPIRO,
Inorg. Chem. 6, 569 (1967).
- 18) T.WATANABE, M.ATOIJ und C.OKAZAKI,
Acta Cryst. 3, 405 (1950).
- 19) T.WATANABE und M.ATOIJ,
J. Amer. Chem. Soc. 72, 3819 (1950).
- 20) T.WATANABE, Y.SAITO, R.SCHIONO und M.ATOIJ,
Struct. Rep. 11, 393 (1947-48).
- 21) G.JOY, A.P.GAUGHAN, Jr., I.WHARF, D.F.SHRIVER und J.P.DOUGHERTY,
Inorg. Chem. 14, 1795 (1975).
- 22) R.HOPPE und C.HEBECKER,
Z. anorg. allg. Chem. 335, 85 (1965).
- 23) C.HEBECKER,
Naturwissenschaften 58, 361 (1971).
- 24) C.HEBECKER,
Naturwissenschaften 60, 154 (1973).
- 25) C.HEBECKER,
Z. Naturforsch. 30b, 305 (1975).
- 26) C.HEBECKER,
Diplomarbeit Universität Münster (1963).

- 27) J.GRANNEC, J.PORTIER und P.HAGENMULLER,
J. Solid State Chem. 3, 227 (1971).
- 28) C.HEBECKER,
Z. anorg. allg. Chem. 412, 37 (1975).
- 29) J.H.PRATT,
Z. anorg. allg. Chem. 2, 27 (1895).
- 30) G.NEUMANN,
Lieb. Ann. 247, 345 (1888).
- 31) C.RAMMELSBERG,
Wied. Ann. 16, 709 (1882).
- 32) J.L.HOARD und L.GOLDSTEIN,
J. Chem. Phys. 3, 645 (1935).
- 33) J.L.HOARD und L.GOLDSTEIN,
J. Chem. Phys. 3, 199 (1935).
- 34) T.BARROWCLIFFE, I.R.BEATTIE, P.DAY und K.LIVINGSTONE,
J. Chem. Soc. 1967, 1810.
- 35) I.R.BEATTIE, T.R.GILSON und G.A.OZIN,
J. Chem. Soc. 1968, 2765.
- 36) L.R.MORSS,
Inorg. Chem. 2, 1771 (1970).
- 37) A.BELLANCA,
Periodico Mineral. 17, 59 (1948).
- 38) I.LINDQVIST,
Arkiv Kemi Mineral. Geol. 24A, 1 (1946).
- 39) Y.SHIGETA, Y.KOMIYAMA und H.KUROYA,
Bull. Chem. Soc. Japan 36, 1159 (1963).

- 40) T.S.KHODASHOVA,
Zh. Struct. Khim. 1, 333 (1960).
- 41) T.J.ROWLAND und J.P.BROMBERG,
J. Chem. Phys. 29, 626 (1958).
- 42) S.KAUFFMANN und K.DEHNICKE,
Z. anorg. allg. Chem. 347, 318 (1966).
- 43) G.HÄGG und B.JERSLEV,
Experientia 2, 495 (1946).
- 44) W.N.FADEJEV und P.J.FEDOROV,
Zh. Neorgan. Khim. 9, 2028 (1964).
- 45) R.P.RASTOGI, D.C.DUBEY und N.K.PANDEY,
J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 831 (1972).
- 46) J.GRANNEC und J.PORTIER,
C.R. hebdom. Séances Acad. Sci. 272, 942 (1971).
- 47) J.GRANNEC, L.LOZANO, J.PORTIER und P.HAGENMULLER,
Z. anorg. allg. Chem. 385, 26 (1971).
- 48) A.G.SHARPE,
J. Chem. Soc. 1952, 2165.
- 49) L.JOHANSSON,
Acta Chem. Scand. 20, 2156 (1966).
- 50) F.Y.KUL'BA und V.E.MIRONOV,
Zh. Neorgan. Khim. 8, 1741 (1957).
- 51) D.CUBICCIOTTI,
J. Less-Common Metals 24, 201 (1971).
- 52) W.KLEMM und W.TILK,
Z. anorg. allg. Chem. 207, 175 (1932)

- 53) J.K.AIKEN, J.B.HALEY und H.TERREY,
Trans. Faraday Soc. 32, 1617 (1936).
- 54) R.J.CLARK, E.GRISWOLD und J.KLEINBERG,
J. Amer. Chem. Soc. 80, 4746 (1958).
- 55) J.R.CHADWICK, A.W.ATKINSON und B.G.HUCKSTEPP,
J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 1021 (1966).
- 56) J.M.VAN DEN BERG,
Acta Cryst. 20, 905 (1966).
- 57) N.C.STEPHENSON,
Australian J. Sci. Res. A3, 581 (1950).
- 58) R.E.JONES,
Acta Cryst. 8, 847 (1955).
- 59) W.KLEMM,
Z. anorg. allg. Chem. 152, 252 (1926).
- 60) W.KLEMM und K.BRÄUTIGAM,
Z. anorg. allg. Chem. 163, 235 (1927).
- 61) D.H.TEMPLETON und G.F.CARTER,
J. Phys. Chem. 58, 940 (1954).
- 62) P.I.FEDOROV und N.S.MALOVA,
Russ. J. Inorg. Chem. 13, 1309 (1968).
- 63) P.H.L.WALTER, J.KLEINBERG und E.GRISWOLD,
J. Inorg. Nucl. Chem. 19, 223 (1961).
- 64) J.E. DAVIS, L.G.WATERWORTH und I.J.WORRAL,
J. Inorg. Nucl. Chem. 36 805 (1974).
- 65) N.N.GREENWOOD, D.J.PRINCE und B.P.STRAUGHAN,
J. Chem. Soc. A, 1694 (1968).

- 66) W. BUES,
Z. anorg. allg. Chem. 425, 193 (1976).
- 67) A.G.DUDAREVA, G.A.LOVETSKAYA und KIROS GLADIS,
Russ. J. Inorg. Chem. 19, 435 (1974).
- 68) W.MORAWIETZ, H.MORAWIETZ und G.BRAUER,
Z. anorg. allg. Chem. 316, 225 (1962).
- 69) G.BRAUER und H.MORAWIETZ,
Z. anorg. allg. Chem. 340, 133 (1965).
- 70) V.D.PUZAKO und E.L.KRYLOV,
Zh. Neorg. Khim. 2, 1753 (1957).
- 71) A.W.ATKINSON und O.W.FIELD,
J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 3757 (1970).
- 72) A.W.ATKINSON und O.W.FIELD,
J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 3179 (1968).
- 73) F.J.BRINKMANN und H.GERDING,
Rec. Trav. Chim. 88, 275 (1969).
- 74) A.W.ATKINSON, J.R.CHADWICK und E.KINSELLA,
J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 401 (1968).
- 75) A.W.ATKINSON und B.O.FIELD,
J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 2615 (1970).
- 76) R.HOPPE,
Z. anorg. allg. Chem. 423, 125 (1976).
- 77) P.BUKOVEC und L.GOLIC
Acta Cryst. B32, 948 (1976).
- 78) K.KILIAN,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1968).

- 79) T.G.SPIRO,
Inorg. Chem. 4, 731 (1965).
- 80) J.H.PRATT,
Amer. J. Sci. 49, 404 (1895).
- 81) R.C.WALLACE,
Z. Krist. 49, 417 (1911).
- 82) H.BÄRNIGHAUSEN,
Persönliche Mitteilungen.
- 83) R.D.SHANNON und C.T.PREWITT,
Acta Cryst. B25, 925 (1969).
- 84) R.D.SHANNON und C.T.PREWITT,
Acta Cryst. B26, 1046 (1970).
- 85) W.BILTZ,
"Raumchemie der festen Stoffe"
Verlag von Leopold Voss, Leipzig (1934), S.32
- 86) W.BILTZ,
"Raumchemie der festen Stoffe"
Verlag von Leopold Voss, Leipzig (1934), S.239
- 87) R.D.SHANNON und H.VINCENT,
Structure and Bonding. 19, 1 (1974).
- 88) A.S.BARKER,
J. Phys. Rev. 135A, 742 (1964).
- 89) S.P.S.PORTO und J.F.SCOTT,
Phys. Rev. 157, 716 (1967).
- 90) R.K.KHANNA und E.R.LIPPINCOTT,
Spectrochim. Acta 24A, 905 (1968).
- 91) J.F.SCOTT,
J. Chem. Phys. 48, 874 (1968).

- 92) J.F.SCOTT,
J. Chem. Phys. 49, 98 (1968).
- 93) R.K.KHANNA, W.S.BROWER, B.R.GUSCOTT und E.R.LIPPINCOTT,
J. Res. Nat. Bur. Stand. 72A, 81 (1968).
- 94) C.BARTA, J.ZEMLICKA und J.SRB,
Kristall und Technik 2, 375 (1967).
- 95) R.G.BROWN, J.DENNING, A.HALLET und S.D.ROSS,
Spectrochim. Acta 26A, 963 (1970).
- 96) J.P.RUSSEL und R.LONDON,
Proc. Phys. Soc. (London) 85, 1029 (1965).
- 97) M.NICOL und J.F.DURANA,
J. Chem. Phys. 54, 1436 (1971).
- 98) P.TARTE und M.LIEGEOIS-DUYCKAERTS,
Spectrochim. Acta 28A, 2029 (1972).
- 99) H.PFLIEGER,
Zulassungsarbeit Universität Erlangen-Nürnberg (1975).
- 100) U.SOMMERMANN,
Zulassungsarbeit Universität Erlangen-Nürnberg (1976).
- 101) W.KLEMM und F.DIERKS,
Z. anorg. allg. Chem. 219, 42 (1934).
- 102) B.H.FREELAND und D.G.DUCK,
Inorg. Chem. 15, 475 (1976).
- 103) W.KLEMM,
Z. anorg. allg. Chem. 152, 252 (1926).
- 104) K.BRODERSEN, G.THIELE, H.OHNSORGE, I.RECKE und F.MOERS,
J. Less-Common Metals 15, 347 (1968).

- 105) International Tables for X-Ray-Crystallography,
Kynoch Press, Birmingham (1962).
- 106) D.E.SANOS und A.ZALKIN,
Acta Cryst. 12, 723 (1959).
- 107) G.JOHANSSON,
Acta Chem. Scand. 16, 403 (1962).
- 108) G.O.BRUNNER und D.SCHWARZENBACH,
Z. Krist. 133, 127 (1971).
- 109) H.FLASCHKA und H.ABDINE,
Chemist-Analyst 45, 58 (1956).
- 110) G.MROZEK,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1971).
- 111) W.WEIGL,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1971).
- 112) K.SAGEL,
"Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse"
Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1958).
- 113) M.J.BUERGER,
"X-Ray Crystallography"
J.Wiley & Sons Inc., New York (1958).
- 114) G.H.STOUT und L.H.JENSEN,
"X-Ray Structure Determination"
McMillan Company, New York (1968).

LEBENS LAUF

Bernd Grunwald, geboren am 12.3.1948 in Ansbach als Sohn des Technikers Werner Grunwald und seiner Ehefrau Juliane Grunwald, geb. Brandmüller.

Seit dem 10.9.1974 verheiratet mit Heidi Grunwald, geb. Weihrich.

Schulbildung:

1954 - 1958 Volksschule in Ansbach.

1958 - 1967 Platen-Gymnasium in Ansbach.

Reifezeugnis dieser Schule vom 21.7.1967.

Wehrdienst: Von Oktober 67 bis März 69.

Studium:

Beginn Wintersemester 69/70 mit der Fächerverbindung Chemie/Biologie für das Lehramt an Gymnasien an der Universität Erlangen-Nürnberg.

Zulassungsarbeit zur wissenschaftlichen Prüfung für das Lehramt an Gymnasien von März 72 bis Oktober 72.

Wissenschaftliche Prüfung für das Lehramt an Gymnasien in den Fächern Chemie und Biologie im Frühjahr 74.

Von Juni 74 bis Februar 77 wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990